ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AOUT 1921.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES LEMOINE.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce que la séance publique annuelle de l'Académie des Sciences aura lieu le 12 décembre prochain.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome 168 (janvier-juin 1919) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

Après le dépouillement de la Correspondance, M. le **Président** s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences, après des deuils multipliés, vient encore de perdre l'un de ses membres, M. Edmond Perrier : sa santé était très compromise depuis plusieurs mois : il est mort presque subitement hier 31 juillet 1921.

M. Perrier était né à Tulle le 9 mai 1844 ; il appartenait à cette forte race des Corréziens, tenace, laborieuse, intelligente, qui a donné à ma génération plusieurs hommes remarquables ; il était resté très attaché à son pays natal. Ses études commencées au collège de Tulle s'étaient terminées à Paris au lycée Condorcet. En 1864, il était reçu à la fois à l'École Polytechnique et à l'École Normale supérieure : déjà épris des sciences naturelles, il opta pour l'École Normale. Pourvu des trois licences mathématique, physique et naturelle, il fut reçu en 1867 au concours d'agrégation et fut nommé professeur au lycée d'Agen. Il ne fit qu'y passer, car, en 1868, il devint aide-naturaliste au Muséum ; dès 1869 il était docteur ès sciences. En 1872, il fut nommé maître de conférences à l'École Normale. En 1876, il devint professeur de malacologie au Muséum et bientôt il organisa le laboratoire de zoologie maritime de Saint-Vaast-la-Hougue.

En 1900, sur la présentation de ses collègues, il fut nommé Directeur du

Muséum d'Histoire naturelle; il conserva ces hautes fonctions pendant vingt années jusqu'en 1920.

Il fut élu membre de l'Académie des Sciences le 12 décembre 1892 en remplacement de M. de Quatrefages. Il était également membre de l'Académie de Médecine.

Les recherches originales de M. Edmond Perrier ont été nombreuses et remarquables, mais elles se sont à peu près limitées à la première moitié de sa carrière. Sa thèse de Doctorat, inspirée par le classement des collections du Muséum, portait sur les oursins et sur les astéries (étoiles de mer); il en a fait notamment connaître nettement les organes de préhension. Ces premières études ont été complétées ensuite par l'examen des étoiles de mer recueillies dans la mer des Antilles et dans le golfe du Mexique grâce à des campagnes maritimes auxquelles il prit une grande part; elles furent développées également par les observations sur l'appareil circulatoire des oursins récoltés au laboratoire de Roscoff.

Les comatules, seuls représentants des crinoïdes, ont aussi beaucoup occupé M. Perrier; il a défini leurs appareils de reproduction.

Les vers de terre ou lombriciens ont été l'objet d'études remarquables qu'il a développées à divers points de vue. Il a pu les acclimater en pleine terre loin de leur pays d'origine. Il a montré que ceux d'Europe présentent des dispositions particulières.

Dans le rapport fait pour la première candidature académique de M. Perrier, M. de Quatrefages disait qu'il représentait dignement la grande école de Zoologie anatomique et physiologique qui reconnaît pour chefs Cuvier et Milne-Edwards.

Doué d'une grande puissance de travail et d'une extrême activité cérébrale, M. Perrier, outre ses découvertes originales de Zoologie, a fait paraître un grand nombre de publications.

La plus remarquable est son grand *Traité de Zoologie* en plusieurs volumes, qu'il a presque achevé; œuvre si vaste, comprenant un domaine si étendu, qu'on a peine à comprendre qu'un seul homme ait pu y suffire.

D'autres publications de littérature scientifique ont eu surtout pour but de faire connaître et de vulgariser la théorie de l'évolution. M. Perrier était un apôtre ardent et convaincu de l'évolution, sans condescendances et sans atténuations. Ses principales productions dans cet ordre d'idées ont été : *La philosophie zoologique avant Darwin ;* un volume universellement

répandu sur les colonies animales et la formation des organismes : *Lamark et le transformisme actuel; La femme dans la nature*. Il faut noter aussi ses idées sur l'accélération embryogénique (tachygénèse). Le journal *Le Temps* lui doit de nombreux articles scientifiques.

Très répandu dans le monde, M. Perrier faisait partie de toutes sortes de groupements scientifiques. Il fut membre de la Commission centrale et vice-président de la Société de Géographie, président de la Société d'acclimatation, vice-président de l'Institut général de Psychologie, président de la Société d'Hygiène, etc.

De relations agréables comme homme du monde et comme savant, ayant acquis par ses travaux une grande notoriété, il laissera un vide réel dans tous les milieux auxquels il a été mêlé.

L'Académie des Sciences offre à sa digne veuve, à ses fils, à toute sa famille, l'hommage de sa vive sympathie.

LITHOLOGIE. — *La composition minéralogique de la rockallite.* Note de M. A. Lacroix.

Lorsqu'il y a quelques mois, j'ai engagé le Dr Charcot à entreprendre une expédition à Rockall, j'avais en vue une question lithologique qui me préoccupait depuis de longues années.

En 1896, une expédition de ce genre fut organisée par l'Académie d'Irlande; elle avait pour but la reconnaissance géologique de cet îlot, perdu dans l'Atlantique, à peu près à égale distance de l'Irlande et de l'Islande, ainsi que l'étude zoologique et océanographique du Banc sous-marin portant le même nom.

L'état de la mer ne permit pas alors d'aborder Rockall, mais une enquête faite dans les musées du Royaume-Uni y fit trouver trois échantillons de roches recueillis comme curiosité par les deux seules croisières qui aient réussi à débarquer un homme sur ce rocher aux parois à pic, celle de l'*Endymion* en 1810 et celle de la *Porcupine* en 1862. J.-W. Judd, auquel fut confiée l'étude de ces précieux documents, montra [1] qu'ils constituent un type lithologique nouveau, essentiellement formé de pyroxènes sodiques (ægyrine et acmite), d'albite et de quartz, avec fort peu de

[1] Notes on Rockall Island and Bank, with an Account of the Petrology of Rockall, and of its winds, currents, etc. : With reports on the Ornithology, the invertebrate fauna of the Bank, and of its previous history (*Transact. Roy. Irish Acad.*, Dublin, t. 31, Part III, pl. 9 à 14).

magnétite, d'apatite et d'amphiboles bleues [arfvedsonite et (?) riébeckite] secondaires. La proportion des minéraux colorés est variable, aussi la densité oscille-t-elle entre 2,94 et 2,71. La structure est grenue, avec tendance microporphyrique. Une analyse chimique mit en évidence une haute teneur en silice, beaucoup d'oxyde ferrique et de soude, peu d'alumine, très peu de chaux et de magnésie et seulement des traces de potasse. Pour Judd, cette roche, qu'il a appelée *rockallite*, est intermédiaire, au point de vue de la structure et de la composition, entre les granites sodiques et les grorudites; il l'a qualifiée de « granite-porphyre à ægyrine ».

Si l'expédition de la *Porcupine* n'avait pu aborder l'îlot, du moins ses membres avaient-ils pu le photographier de loin et le dessiner et ils étaient arrivés à cette conclusion qu'au point de vue géologique, il fallait y distinguer deux parties, une portion inférieure à structure stratifiée, avec prolongement de 30° environ vers l'Est et une portion homogène supérieure constituant la plus grande partie de la masse et formée par la rockallite. Comme conclusion dernière, la rockallite a été regardée comme constituant un dyke intrusif entre les strates d'un tuf ou d'un sédiment.

Interprétant ces données, M. Rosenbusch a considéré (¹) la rockallite comme une roche filonienne, en insistant sur ses analogies avec ses ægyrine-quartz-tinguaïtes (grorudites).

En 1914, la moitié de l'un des échantillons étudiés par Judd (et pesant 17^g) fut confiée à M. H.-S. Washington pour une nouvelle étude. Sous la réserve de l'absence d'amphibole, la composition minéralogique de cet échantillon s'est montrée (²) identique à celle qui vient d'être résumée. Les grands traits de la composition chimique ont été trouvés également semblables, mais M. Washington a constaté, en outre des éléments précédemment dosés, l'existence de 1,17 pour 100 de zircone et de 0,37 d'oxyde cérique, proportion supérieure à celle constatée jusqu'alors dans toute autre roche éruptive. L'examen microscopique ne faisant voir que des traces de zircon, M. Washington a émis l'hypothèse que ces terres rares se trouvent dans les pyroxènes sodiques. Se basant sur la couleur brune de l'acmite et sur la coloration jaune de divers minéraux cérifères et zirconifères, apparentés aux pyroxènes (låvénite, etc.), il s'est demandé si la différence qui sépare l'acmite de l'ægyrine ne consistait pas dans la présence de ces terres rares dans le premier de ces pyroxènes.

La rockallite était restée jusqu'alors sans équivalent, lorsque en 1915, en complétant mes premières observations sur les granites sodiques de Madagascar (³) à l'aide des échantillons recueillis par moi dans la Grande Ile, j'ai décrit (⁴), sous le nom de *fasibitikite*, une roche qui s'en rapproche. Constituée, elle aussi, par du quartz et de l'albite et beaucoup d'ægyrine, elle renferme une teneur plus élevée encore en zircone et en terres cériques, mais l'origine de celles-ci s'explique aisément par la présence d'*eucolite* (cérifère), minéral jusqu'alors considéré comme se trouvant exclusivement dans les syénites néphéliniques et qui était ainsi, pour la première fois, rencontré dans une roche de la famille du granite. J'ai été alors conduit à proposer une nouvelle explica-

(¹) *Elemente der Gesteinlehre*, 1910, p. 276.
(²) *Quaterl. J. geol. Soc. London*, t. 70, 1914, p. 294.
(³) *Nouvelles Archives Muséum*, t. 4, 1902, p. 82, et t. 5, 1903, p. 231.
(⁴) *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 253.

tion de la présence de ces terres rares dans la rockallite, l'hypothèse d'un minéral spécial, zirconifère, du genre de l'eucolite qui aurait échappé aux précédents observateurs.

La brillante réussite de l'expédition du Dr Charcot me permet d'apporter une lumière définitive sur cette question. Grâce à l'habileté du commandant du *Pourquoi-Pas?* grâce au dévouement et à « l'allant » de ses officiers et de son équipage, un débarquement, dont les détails sont relatés dans une Note donnée plus loin, a été effectué, non sans danger, sur une anfractuosité de la paroi de sud-sud-est de Rockall; de nombreux échantillons de roche y ont été prélevés et ont été rapportés au Muséum.

La question géologique doit être tout d'abord réglée; les dessins rapportés par l'expédition montrent l'exactitude de ceux reproduits dans la publication de l'Académie d'Irlande, mais les observateurs français dont l'attention avait été appelée sur ce détail de structure n'ont pas vu la stratification qu'avaient cru constater leurs prédécesseurs dans la partie inférieure du rocher; on distingue seulement sur leurs photographies une apparence de filons ([1]) en relief qui explique la méprise des premiers observateurs. Cette base se différencie du reste de l'îlot par la ceinture d'algues d'un rouge brun (*Alaria*) qui la recouvre; l'explication donnée plus loin par le Dr Charcot de l'origine de la forme de ce soubassement, déterminée par une corrosion due à l'action des vagues qui, sans relâche, déferlent contre cette portion de Rockall, paraît tout à fait vraisemblable. En tout cas, les échantillons qui y ont été recueillis ne laissent aucun doute sur son identité lithologique avec la partie supérieure. Il ne faut donc plus parler d'un dyke intrusif dans un sédiment ou dans un tuf. Rockall forme un tout homogène au point de vue géologique. Par contre, on va voir que la roche éruptive qui le constitue est très hétérogène au point de vue minéralogique.

La roche à grain fin, très riche en ægyrine, et par suite de couleur foncée, qui a été analysée par Judd et par M. Washington, ne constitue pas le type normal. La plus grande partie des échantillons qui m'ont été remis consistent en un granite à gros grain dont les éléments mesurent jusqu'à 1cm. M. Hamel, qui a touché la portion verticale (Est) des roches pour y

---

([1]) Il s'agit là de zones de différenciation qui ont mieux résisté à la corrosion de la mer : la vue de ces photographies m'a rappelé la disposition des veines d'ariégite dans la lherzolite de l'Etang de Lherz dans l'Ariège.

recueillir des algues, m'a assuré que celle-ci est formée par ce granite, mais il n'a pas été possible d'en détacher des fragments. Les proportions relatives du quartz et des feldspaths d'une part, des pyroxènes sodiques de l'autre, sont très variables : le type moyen est leucocrate, mais avec des concentrations locales de l'ægyrine; il existe aussi, sous forme de veines dans des roches plus colorées, des traînées essentiellement feldspathiques et quartzeuses de couleur blanche. Les concentrations d'ægyrine, souvent accompagnée d'une amphibole bleue, sont de deux sortes : les unes apparaissent progressivement, sans que le grain et la structure de la roche soient modifiés; c'est là un fait que je connais déjà dans d'autres granites à ægyrine et riebeckite et particulièrement dans ceux de Corse. Les autres sont caractérisées par une diminution brusque du grain, la roche résultante, de couleur plus ou moins foncée, a l'aspect d'une enclave; elle manifeste parfois une tendance à la structure porphyrique; des cristaux d'albite se détachant alors en blanc sur un fond noir verdâtre, très riche en pyroxène. C'est cette roche mésocrate, à grain plus ou moins fin, qui a été analysée; c'est par suite une roche exceptionnelle qui a servi de type pour la rockallite. Elle se trouve en grosses masses ou forme des petites enclaves de moins de 1^{cm} de diamètre, distribuées sans ordre dans toutes les variétés à gros grain. Ces ségrégations très pyroxéniques sont les homologues des enclaves amphiboliques qui sont si fréquentes dans tant de granites calco-alcalins. Sur les surfaces battues par la mer, elles apparaissent en relief : c'est certainement à la disparition d'enclaves semblables que sont dues ces cupules que le Dr Charcot a remarquées sur les parois verticales de Rockall.

Au point de vue de la composition et de la texture macroscopique de toutes ces roches, il faut ajouter un dernier trait qui est constant et frappant; je l'ai retrouvé sur un minuscule fragment du type de la rockallite, que j'ai dû jadis à l'amitié de Judd; mais il n'a cependant pas attiré l'attention des auteurs cités plus haut, sans doute parce que les échantillons étudiés par eux étaient trop petits. Il consiste dans l'existence de taches claires distribuées dans toutes les variétés de la roche, mais particulièrement dans le type à grain fin; ces taches sont parfois globulaires ou à section hexagonale; dans d'autres cas, elles épousent les contours du quartz et du feldspath. Leur texture est miarolitique; elle résulte de l'enchevêtrement de petites aiguilles d'un blanc crême, parfois souillées de jaune ou de brun par de la limonite. Poursuivi comme je l'étais par l'idée de la possibilité de l'existence dans la rockallite d'eucolite ou de produits de son altération, à la vue de ce minéral j'ai pensé aussitôt à l'*elpidite*, silico-zirconate de sodium

($Si^6ZrO^{18}Na^2H^6$), découvert (1), il y a quelques années, dans une forme pegmatique de bordure de la syénite à pyroxène (2) de Narsarsuk au Groenland. L'étude comparative des deux minéraux m'a conduit à établir leur identité, ou tout au moins leur très intime parenté. Les aiguilles s'éteignent suivant leur allongement, dont le signe est négatif; elles sont orthorhombiques, leur réfringence est plus faible, leur biréfringence un peu plus grande que celles de l'albite; dans le minéral de Rockall, toutefois, les sections h^1(100) (orientation de l'elpidite), très peu biréfringentes, ont une extinction incomplète en lumière blanche, due à ce qu'elles possèdent une assez forte dispersion et à ce qu'elles sont perpendiculaires à la bissectrice aiguë, avec angle 2V très variable, mais parfois fort petit. Le signe optique est positif et le plan des axes parallèle à g^1(010); dans l'elpidite du Groenland, l'écartement des axes semble plus grand. Les réactions microchimiques mettent en évidence, dans les deux minéraux, la présence d'une grande quantité de zircone et de soude.

Mon confrère et ami, M. de Gramont, a bien voulu faire la vérification spectrographique de cette détermination, à l'aide de 10^{cg} de cristaux que mon préparateur, M. Orcel, a eu la patience d'extraire à l'aiguille. L'examen a été fait comparativement sur l'elpidite du Groenland. Les deux minéraux ont fourni le spectre complet du zirconium, accompagné, dans les cristaux de Rockall, par celui de l'yttrium. Il y a là une différence qui mérite d'être signalée.

Le cérium ne provenant certainement pas de cette elpidite, la roche pulvérisée a été attaquée par l'acide chlorhydrique à chaud. La liqueur, légèrement acide, donne un précipité notable par l'acide oxalique. Son étude spectrographique sera faite ultérieurement, mais la couleur de l'oxyde obtenu à l'aide de cet oxalate ne laisse pas de doute sur la présence du cérium. On pourrait supposer que celui-ci se trouve à l'état de parisite (synchysite), minéral associé à l'elpidite et à l'ægyrine du Groenland. L'examen microscopique de nombreuses préparations ne m'a pas permis de la déceler dans la roche. Peut-être faut-il penser que le cérium est contenu dans un produit colloïde qui, çà et là, accompagne en petite quantité l'elpidite.

Rockall est la seconde localité où ait été observée l'elpidite; c'est la seule

---

(1) G. Lindström, *Geol. För. Förhandl. Stockholm*, t. 16, 1894, p. 330.

(2) H.-V. Ussing, *Museum géol. et minér. Univ. Copenhague. Comm. géol.*, n° 2, 1911, p. 246.

où ce minéral constitue un élément de roche. Il y est incontestablement d'origine secondaire; la forme globulaire ou hexagonale que prennent les agrégats qu'elle constitue, lorsqu'ils sont englobés dans le feldspath, fait penser aux rhomboèdres de l'eucolite, minéral qui existe dans la syénite de Narsarsuk, mais que je n'ai pu rencontrer à l'état intact dans les nombreuses plaques que j'ai fait tailler à l'aide des échantillons de Rockall.

L'explication de l'origine de la zircone, mise en évidence par l'analyse de la rockallite, est donc trouvée; il restait à rechercher si, suivant la suggestion de M. Washington, l'ægyrine de cette roche était aussi zirconifère. Les méthodes microchimiques ont donné un résultat négatif, mais l'examen spectrographique, plus sensible, en indique des traces.

Il est tout à fait évident qu'à Rockall, la différence de couleur des pyroxènes sodiques n'est pas d'origine primaire : dans les roches les plus fraîches, ils sont toujours verts (ægyrine); dans les roches riches en limonite, ils sont toujours bruns ou passent progressivement au brun; il en est de même dans une concentration miarolitique de cristaux d'acmite (m, h^1), associés à des cristaux drusiques de quartz et d'albite, dont je n'ai vu qu'un seul exemplaire.

La description plus détaillée de ces roches et la discussion de la place à leur donner dans la systématique seront faites plus fructueusement lorsque seront achevées les analyses chimiques en cours. Je me contenterai pour l'instant de noter que l'association de microcline (ne présentant que la macle de l'albite) à l'albite montre que la moyenne du magma dont proviennent les roches de Rockall n'est pas caractérisée par l'absence presque complète de potasse mise en évidence par l'analyse de l'unique échantillon qui, jusqu'ici, a été étudié à ce point de vue.

Il me reste à indiquer quelle est la nature des roches rapportées par les dragages effectués sur le Banc de Rockall.

M. Grenville J. Cole, qui a étudié les échantillons dragués par l'expédition irlandaise, y a observé surtout des roches à facies basaltique (basaltes, labradorites, andésites), riches en zéolites, avec en outre un granite à biotite et hornblende et des grès. Contrairement à l'opinion formulée jadis par David Forbes, qui regardait les roches volcaniques draguées par la *Porcupine* comme transportées d'Islande ou de Jean Mayen par les glaces, M. Cole a proposé de les considérer comme provenant d'un plateau basaltique submergé qui constituerait le Banc même de Rockall.

Les roches draguées par la mission Charcot fournissent des arguments en faveur de cette thèse. Les *roches basaltiques* y dominent; elles renferment ou non du péridot, elles possèdent généralement la structure ophi-

tique comme les laves des nappes basaltiques de l'Irlande; à l'inverse de celles dont il vient d'être question, elles sont remarquablement fraîches et complètement dépourvues de zéolites : j'ai rencontré aussi des galets d'un *trachyte à augite verte* et enfin un fragment de *granite à ægyrine et riebeckite;* celui-ci est apparenté à la roche de Rockall, mais ne lui est pas identique. Il a été dragué à 12 milles au nord de Rockall par un fond de 110^m. Cette observation est fort intéressante, car elle montre que les granites à ægyrine ont formé d'autres gisements que celui qui est vu en place aujourd'hui.

Les analyses de ces diverses roches permettront de discuter leurs relations mutuelles.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la distribution du fer dans les végétaux.* Note de MM. **L. Maquenne** et **R. Cerighelli.**

On ne s'est guère préoccupé jusqu'à présent du mode de répartition des métaux proprement dits dans les plantes, donnée qu'il est pourtant nécessaire de connaître si l'on veut se rendre compte de leur utilité dans la végétation. L'un de nous, en collaboration avec M. Demoussy, a récemment inauguré cette recherche pour le cuivre, et il en est résulté ce fait inattendu que ce métal est chez les plantes un élément migrateur, qui se porte de préférence aux points de plus grande vitalité, comme s'il jouait un rôle actif dans le métabolisme intracellulaire (1). La présente Communication est relative à une recherche analogue exécutée sur le fer.

On devait s'attendre à ce que les résultats fussent ici moins nets que pour le cuivre, car le fer se trouve dans les plantes à deux états bien distincts : celui de peroxyde insoluble, déposé par évaporation ou fixé par voie de mordançage sur les membranes cellulaires, et celui de complexe organique comparable à l'hématogène de Bunge. Cette dernière forme est la seule intéressante, mais elle peut être masquée par l'autre, au point de vue global, si celle-ci prédomine; il est donc à présumer que le fer actif se rencontrera surtout dans les organes qui n'évaporent pas ou n'évaporent que très peu, et le fer inactif dans ceux qui, comme les vieilles écorces, ont évaporé beaucoup d'eau (2). L'expérience a pleinement vérifié ces prévisions.

(1) Maquenne et Demoussy, *Comptes rendus,* t. 170, 1920, p. 87, et *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 27, p. 266.

(2) Dans une vieille écorce de marronnier nous avons trouvé plus de 1^g de fer au kilo.

Ne connaissant pas de méthode propre à séparer quantitativement le fer minéral du fer organique, nous avons borné notre recherche à celle du fer total; il a été dosé par la méthode colorimétrique au bleu de Prusse que l'un de nous a décrite récemment (¹).

Les résultats sont indiqués, dans le Tableau suivant, en milligrammes de fer métallique par kilogramme de matière végétale sèche ou par litre de jus.

Ailante.	
Jeune bois écorcé, 30 mars	23
Jeune écorce, 30 mars	87
Bourgeons dormants, 30 mars	75
Bourgeons éclos, 8 avril	92
Lilas.	
Jeune bois écorcé, 9 mars	15
Jeune écorce, 9 mars	139
Bourgeons éclos, 9 mars	99
Feuilles, 8 avril	223
Fleurs, 8 avril	194
Marronnier.	
Jeune bois écorcé, 16 mars	29
Jeune écorce, 16 mars	116
Bourgeons dormants, 16 mars	139
Bourgeons éclos, 29 mars	43
Feuilles (limbes), 8 avril	159
Feuilles (pétioles), 8 avril	50
Fleurs	102
Noyer.	
Jeune bois écorcé, 19 mars	17
Jeune écorce, 19 mars	46
Bourgeons dormants, 19 mars	110
Bourgeons éclos, 29 mars	92
Bourgeons épanouis, 8 avril	261
Troène.	
Jeune tige, 9 mars	50
Vieilles feuilles, 9 mars	72
Jeunes feuilles, 9 mars	232
Vigne vierge.	
Jeune tige, 31 mars	26
Bourgeons éclos, 31 mars	116

(¹) MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, 4ᵉ série, t. 29, 1921, p. 585.

Aucuba.

Jeune bois, 9 mars	50
Jeune écorce, 9 mars	58
Bourgeons épanouis, 9 mars	162
Graines mûres (albumen), 19 mars	10
Péricarpe du fruit, 19 mars	116
Vieilles feuilles, 29 mars	81
Jeunes feuilles, 29 mars	81

Buisson ardent.

Vieilles feuilles, 13 mai	362
Jeunes feuilles, 13 mai	174

Fusain du Japon.

Vieilles feuilles, 9 mars	52
Jeunes feuilles, 9 mars	290

Laurier-cerise.

Vieilles feuilles, 13 mai	29
Jeunes feuilles, 13 mai	159

Lierre.

Vieilles feuilles, 2 mai	116
Jeunes feuilles, 2 mai	217

Pommes de terre.

Tubercules	87
Jus centrifugé	11
Le même, bouilli	1
Germes	58
Jus des mêmes centrifugé	7
Le même, bouilli	4

Carottes.

Racines	44
Jus centrifugé	5
Le même, bouilli	1
Feuilles	250

Épinards.

Feuilles	362
Jus centrifugé	13
Le même, bouilli	2

Laitue.

Feuilles	116
Jus centrifugé	5
Le même, bouilli	1

Romaine.

Feuilles	87
Jus centrifugé	3
Le même, bouilli	<1

Pois gris.

Graine sèche (téguments)	63
Graine sèche (cotylédons)	38

Pois nains.

Gousses vertes, 7 juin	73
Graines vertes, 7 juin	88
Gousses desséchées, 20 juin	58
Graines mûres, 20 juin	23

Haricots.

Gousses desséchées	58
Graines mûres	26

Haricots d'Espagne (graines).

Téguments	60
Cotylédons	25
Embryons	120

Pois de Clamart (graines).

Téguments	28
Cotylédons	28
Embryons	140

Fèves (graines).

Téguments	26
Cotylédons	44
Embryons	60

Soleil (graines).

Téguments	20
Cotylédons	28
Embryons	72

Lupin blanc (graines).

Téguments	20
Cotylédons	14
Embryons	98

Potiron (graines).

Téguments	35
Cotylédons	73
Embryons	174

Arachide (graines).	
Gousses	44
Cotylédons	3
Embryons	15
Ricin (graines).	
Téguments	10
Albumen	36
Embryons	140
Abricots.	
Amande	23
Coque du noyau	6
Cerises.	
Amande	35
Coque du noyau	26
Prunes.	
Amande	44
Coque du noyau	17
Pulpe du fruit	17

Une première constatation s'impose à l'examen de ces chiffres, c'est la faible proportion dans laquelle le fer entre dans la composition des tissus végétaux; cela tient évidemment à ce que dans le sol il se trouve à l'état presque insoluble; autrement, d'ailleurs, il ne manquerait pas d'agir comme toxique.

Ensuite on voit que, à part quelques irrégularités prévues, la distribution du fer dans les plantes est toute semblable à celle du cuivre : partout, exception faite pour le seul buisson ardent (*Cratægus pyracantha*), qui n'a été examiné qu'à une époque assez tardive, les jeunes organes, bourgeons ou feuilles, en renferment plus que les vieux. Ainsi que le montrent les chiffres relatifs aux pommes de terre, aux carottes, aux feuilles de laitue, de romaine et d'épinards, qui se distinguent de toutes les autres par leur richesse exceptionnelle, déjà signalée, le fer n'existe qu'en très faible proportion à l'état dissous dans le suc cellulaire, et il en est, comme dans le cas du cuivre, précipité à peu près complètement par l'ébullition.

Souvent il arrive, comme pour la chaux, que les gousses de légumineuses et les téguments des graines sont plus riches en fer que les cotylédons; mais si l'on prend soin de séparer les embryons des mêmes graines, on constate que ceux-ci sont encore considérablement plus riches, ce qui donne

au fer un intérêt physiologique tout particulier ([1]). Enfin, et ceci est exactement semblable à ce que MM. Maquenne et Demoussy ont observé pour le cuivre, dans le cas des noyaux de fruits charnus, qui n'évaporent pas, le fer s'accumule dans l'amande, au détriment de la coque qui l'entoure et même de la pulpe du fruit, qui en renferment beaucoup moins.

Les conclusions déjà formulées par les auteurs précédents à propos du cuivre sont donc applicables sans restriction au fer : ce métal est capable, comme lui et en général comme tous les éléments nutritifs, de se déplacer dans les tissus végétaux en se dirigeant vers les organes de vie active et de reproduction.

C'est là une nouvelle preuve de sa nécessité bien connue dans l'alimentation des plantes et une nouvelle présomption en faveur de cette idée que le cuivre peut lui être également utile.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les conditions d'émission des raies d'étincelle par l'arc électrique*. Note de MM. **A. de Gramont** et **G.-A. Hemsalech.**

Dans une Note antérieure ([2]) l'un de nous a montré que les raies d'étincelle de certains métaux à point de fusion peu élevé apparaissent dans l'arc si l'on fait éclater ce dernier entre gros morceaux de ces métaux au lieu d'entre charbons. De plus, l'observation visuelle de l'arc direct entre ces métaux a révélé l'existence de deux classes de raies d'étincelle dans l'arc : 1° les raies d'apparition permanente dans le spectre; 2° les raies d'apparition passagère. Ces dernières se montrent au pôle positif au moment de l'amorçage de l'arc.

MM. Buisson et Fabry ([3]) ont attribué l'apparition des raies d'étincelle près des électrodes, dans le spectre du fer, à la chute de potentiel rapide qui existe au voisinage de ces dernières; on devrait donc s'attendre à ne pas observer les raies d'étincelle dans une source ayant un degré d'ionisation fort élevé. En effet, des expériences faites avec des fours électriques à lame de graphite, dans lesquels l'intensité du champ électrique était relativement faible, n'ont donné à l'un de nous ([4]) aucune raie d'étincelle jusqu'à des

---

([1]) Les embryons ont été détachés des graines, préalablement gonflées par immersion dans l'eau, au moyen d'un scalpel en nickel pur.

([2]) A. de Gramont, *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 31.

([3]) Buisson et Fabry, *Comptes rendus*, t. 146, 1908, p. 751; t. 150, 1910, p. 1674.

([4]) G.-A. Hemsalech, *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 915.

températures de plus de 3000° C. Nous en avons conclu que la grande conductibilité électrique des vapeurs, dans un four électrique, empêche l'émission des raies d'étincelle, par le fait qu'elle est défavorable à l'établissement de chutes de potentiel rapides. De plus, il nous semblait plausible d'admettre que l'ionisation des vapeurs, au moment de l'amorçage, et aussi quand l'arc passe entre des morceaux de métal volumineux à grande surface de refroidissement, est de beaucoup inférieure à celle des vapeurs dans un four électrique. Guidés par ces considérations, nous avons entrepris une série d'expériences destinées à mettre en évidence les rôles relatifs joués par les actions thermiques, électriques et chimiques dans l'émission des raies d'étincelle par l'arc électrique. Nos observations se portèrent donc tout d'abord sur les effets : 1° du refroidissement des vapeurs ou des électrodes; 2° de l'échauffement de ces dernières; 3° de la nature chimique du milieu dans lequel jaillit l'arc. La présente Communication donne nos résultats pour l'arc au plomb et à l'étain.

Afin de maintenir un arc entre un morceau d'un métal à point de fusion peu élevé et un charbon, nous avons, dans une première série d'expériences, employé le dispositif suivant : le fragment de métal est posé sur une plaque mince de cuivre, laquelle communique avec l'un des pôles, généralement le positif, d'une batterie d'accumulateurs ou du secteur de la ville. La plaque est immobile pendant l'opération, demeurant fixée à la hauteur de la fente du spectroscope ou spectrographe. Le charbon est placé au-dessus du fragment de métal et il peut être déplacé dans le sens vertical à l'aide d'une crémaillère. Aussitôt que l'arc est amorcé, le fragment de métal se met à fondre en formant une masse arrondie d'où jaillit l'arc d'une façon régulière. La grande conductibilité calorifique de la plaque de cuivre et sa grande surface rayonnante empêchent une consommation trop rapide, par ébullition violente, de la masse métallique fondue. Dans ces conditions (charbon — et métal +) le spectre d'arc du plomb n'a présenté aucune raie d'étincelle, même au voisinage de l'électrode, quand les observations étaient commencées *après* l'amorçage de l'arc. Notre attention fut alors attirée sur l'échauffement très vif de l'extrémité du charbon négatif, ce qui nous semblait devoir produire une diminution de la résistance électrique des vapeurs, par suite de l'émission, plus activée, d'électrons. Dans de nouvelles expériences, le charbon fut remplacé par un crayon de graphite. Nous constatâmes alors que le graphite chauffait beaucoup moins que le charbon : mais l'arc brûlait mal et d'une façon instable comme si la résistance des vapeurs avait augmenté. En opérant ainsi, les raies d'étincelle Pb λ 4245 et 4387

devenaient visibles près de l'électrode métallique. Ce résultat semblait donc indiquer que l'une des conditions pour que les raies d'étincelle apparaissent dans l'arc est l'augmentation de la résistance, ou, ce qui revient au même, la diminution du degré d'ionisation des vapeurs. Cette supposition nous a paru confirmée par l'expérience suivante : le charbon fut réinstallé dans notre dispositif et l'on souffla légèrement dans l'arc formé entre le charbon négatif et l'anode métallique, pour en augmenter la résistance. Dans ces conditions, les raies d'étincelle devenaient visibles d'une façon très marquée, non seulement au voisinage immédiat de l'électrode, mais même assez loin d'elle dans la direction du charbon. Cette expérience fut répétée avec un certain nombre d'autres métaux : l'étain, le zinc, le cadmium, le magnésium, l'aluminium, le bismuth, etc., et, dans tous les cas, le simple soufflage de l'arc par la bouche suffisait à faire apparaître les raies d'étincelle.

Dans une autre série d'expériences nous avons été amenés à établir une méthode à la fois simple et très efficace pour faire apparaître les raies d'étincelle dans l'arc. Elle semble également pouvoir fournir des indications plus précises sur l'origine de ces raies. Cette méthode consiste à placer entre les deux électrodes, avant l'amorçage de l'arc, une goutte d'un liquide transparent, tel que l'eau distillée, le pétrole, la glycérine, l'alcool, etc. Le mode opératoire est le suivant : les deux électrodes, dont l'une peut être un charbon ou un crayon de graphite, sont montées verticalement l'une au-dessus de l'autre. L'électrode inférieure est fixe, tandis que l'autre peut être déplacée rapidement, dans le sens vertical, à l'aide d'un moyen mécanique. Toutes deux sont arrondies du bout. On rapproche d'abord les deux électrodes jusqu'à 3^{mm} ou 2^{mm} l'une de l'autre et, à l'aide d'un blaireau ou d'une pipette, on pose une goutte du liquide entre elles. Cette goutte reste en place grâce aux forces capillaires. Le courant étant disposé, on rapproche l'électrode supérieure jusqu'à ce qu'elle vienne toucher l'électrode inférieure, après quoi on la remonte rapidement à une distance de 1^{cm} ou 2^{cm} de l'électrode fixe. Ce mouvement est accompagné de la production, dans l'espace entre les électrodes, d'un phénomène lumineux se composant de deux phases distinctes. La première phase commence au moment même de la séparation des deux électrodes et elle prend fin avec la destruction de la couche liquide par la décharge qui la traverse. C'est pendant cette phase que les raies d'étincelle atteignent un degré de développement comparable à celui qu'elles accusent dans les étincelles de capacité. La distance entre les électrodes à la fin de la première phase est de $0^{mm},1$ à $0^{mm},5$ environ, selon la nature du liquide. La seconde phase est généralement constituée

par la formation entre les deux électrodes d'un arc de très courte durée et qui s'éteint quand la distance entre elles atteint de 2^{mm} à 7^{mm}. Dans cette seconde phase les raies de flamme et d'arc sont bien développées, tandis que les raies d'étincelle deviennent beaucoup plus faibles et s'arrêtent souvent brusquement au milieu de la phase, comme si un changement subit dans la structure des centres d'émission venait de se produire. Nous estimons que la vitesse de déplacement de l'électrode mobile était dans nos expériences d'environ 1^{m} par seconde, de telle sorte que la durée de la première phase serait à peu près de $0^{s},0001$ à $0^{s},0005$ et celle de la seconde phase d'environ $0^{s},007$. Outre les raies dues au métal des électrodes, on obtient dans la couche liquide, les raies de l'hydrogène H_{α} et H_{β} dont l'aspect est analogue à celui observé dans l'étincelle condensée, c'est-à-dire qu'elles sont élargies et diffuses, H_{β} surtout. Si le liquide employé, tel que le pétrole ou la glycérine, contient du carbone, on obtient alors, principalement pendant la seconde phase, les bandes du carbone 3883 et 4216. Dans ces expériences la couche liquide ne paraît pas se comporter comme un diélectrique, puisque des électrolytes essayés par nous ont donné le même résultat. Il nous semblerait plutôt que le liquide empêche simplement, ou tout au moins retarde, la formation d'un arc proprement dit, et, par ce fait, s'oppose à l'ionisation efficace des vapeurs au moment de l'amorçage. En employant, comme couche liquide, de l'eau distillée, nous avons pu relever *dans l'arc les raies d'étincelle* suivantes pour le plomb : 2204, 2698, 2930, 3018, 3787, 4243, 4245, 4387, 5043, 5372, 5545, 5609, 5876 et 6660. Pour l'étain : 3284, 3352, 3907, 4330, 4586, 4618, 5100, 5224, 5333, 5562, 5589, 5799, 6453, 6760 et 6844.

L'apparition simultanée des raies de l'hydrogène et des raies d'étincelle pourrait porter à croire que l'émission de ces dernières est liée à la présence de l'hydrogène, comme l'avaient déjà suggéré MM. Crew (¹), Fowler et Payne (²), et Hartmann et Éberhard (³). Mais des expériences avec des arcs dans divers gaz, à la pression atmosphérique, nous ont cependant démontré que, quoique les raies d'étincelle soient plus prononcées dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz d'éclairage, on les obtient également dans l'oxygène et dans l'azote. Comme dans l'air, c'est surtout au moment de l'amorçage que sont émises les raies de l'étincelle. C'est égale-

(¹) H. Crew, *Astroph. Journ.*, vol. 12, 1900, p. 167.
(²) Fowler et Payne, *Proceed. Roy. Soc.*, vol. 72, 1903, p. 253.
(³) Hartmann et Eberhard, *Astroph. Journ.*, vol. 17, 1903, p. 278.

ment à ce moment que les raies de l'hydrogène sont émises fortement et comme avec les couches liquides. Elles sont élargies et diffuses, et leur caractère se rapproche beaucoup de celui qu'on observe avec des étincelles de capacité, éclatant dans l'hydrogène, à la pression atmosphérique. L'arc entre électrodes de plomb ne se maintient pas dans ces gaz et s'éteint presque immédiatement après l'amorçage, comme si la conductibilité des vapeurs dans ces conditions était trop faible. Par contre, il importe de mentionner que, dans les mêmes conditions, un arc entre électrodes de magnésium se maintient très stable dans une atmosphère d'azote et, fait significatif, les raies d'étincelle sont à peine visibles dans son spectre. Le régime permanent de l'arc, dans ce cas, semble bien être dû à une meilleure conductibilité des vapeurs, causée, sans doute, par une réaction chimique entre le magnésium et l'azote.

Pour pouvoir étudier l'effet du refroidissement des électrodes et des vapeurs, nous avons fait passer l'arc dans l'air liquide, c'est-à-dire à la température d'environ —190° C. Les électrodes métalliques furent installées dans un vase de verre, à double paroi, rempli d'air liquide, de manière à se trouver entièrement immergées. L'arc est instable dans l'air liquide et s'éteint généralement peu après son amorçage. La formation, à chaque éclat d'arc, de nombreuses bulles d'air gazeux témoigne du dégagement de chaleur autour du chemin de la décharge; mais la grande quantité de liquide froid empêche la vapeur et les électrodes de s'échauffer suffisamment pour permettre de maintenir l'arc. La conductibilité des vapeurs reste ainsi toujours peu élevée, et le spectre du plomb, obtenu dans ces conditions, montre les raies d'étincelles assez fortes, au moment de l'amorçage, et elles restent visibles sur presque tout le parcours de l'éclair.

Pour pouvoir tirer de l'ensemble de ces résultats des notions sur l'origine des raies d'étincelle, il est utile de rappeler d'abord quelques faits concernant leur émission dans l'étincelle électrique. Comme on le sait, ces raies sont fortement émises par l'étincelle de capacité éclatant entre électrodes froides à la pression atmosphérique.

Si l'on chauffe les électrodes, les raies d'étincelle diminuent d'intensité [1]; la chaleur dégagée par les électrodes augmente la conductibilité de l'espace entre ces dernières, et la décharge peut s'effectuer avec une plus faible chute de potentiel. De même avec l'introduction d'une forte self-induction dans le circuit de décharge d'un condensateur, l'espace entre les

---

(1) C.-C. Schenck, *Astroph. Journ.*, vol. 14, 1901, p. 130.

électrodes est ionisé par la décharge initiale (décharge des électrodes), et ainsi le courant des oscillations peut traverser l'espace, sous l'impulsion d'une force électrique peu élevée.

Les raies d'étincelles sont notablement affaiblies dans ces conditions et elles apparaissent souvent au voisinage seulement des électrodes où la chute de potentiel est toujours plus considérable. Ainsi donc, les raies d'étincelle ne sont émises fortement que quand l'étincelle passe par des gaz ou vapeurs qui n'ont pas été ionisés préalablement, et dont la traversée par le courant nécessite l'application de hauts potentiels. En récapitulant les résultats des diverses séries d'expériences précédentes, nous voyons que des conditions analogues semblent régir l'apparition des raies d'étincelle dans l'arc.

L'arc à cathode de charbon ne donne pas les raies d'étincelle quand la pointe du charbon est fortement chauffée en brûlant au régime stable.

Si l'on souffle dans l'arc, de sorte que le degré d'ionisation de ses vapeurs soit diminué, les raies d'étincelle apparaissent. L'émission de ces raies devient très marquée si l'on empêche ou retarde la formation d'un arc proprement dit, à l'aide d'une goutte de liquide placée entre les électrodes.

En refroidissant fortement les électrodes à l'aide de l'air liquide, les raies d'étincelles sont émises assez fortement.

En résumé, la totalité des faits expérimentaux apportés ici, démontre que *les raies d'étincelle sont toujours émises quand le courant de l'arc électrique est contraint de traverser des milieux* (vapeurs ou gaz) *qui possèdent un degré d'ionisation relativement faible, c'est-à-dire qui offrent une forte résistance au passage de l'électricité*. Comme ce procédé implique l'application de forces électriques notables, donnant lieu dans le milieu traversé à des chutes de potentiel rapides, nous sommes amenés à conclure que l'émission des raies d'étincelle est liée à l'existence de champs électriques intenses. En effet, pour une différence de potentiel de 110 volts, l'intensité du champ électrique, dans l'espace entre les électrodes quand la distance entre ces dernières est $0^{mm},05$, est de 22000 $\frac{\text{volts}}{\text{cm}}$. Et, précisément, nous venons de montrer que les raies d'étincelle ne sont émises dans l'arc, que quand la distance entre les électrodes est encore précisément très petite, c'est-à-dire au moment de l'amorçage et pendant la première phase de l'arc à goutte liquide.

NOMINATIONS.

M. H. **Deslandres** est désigné pour faire une lecture dans la séance publique des cinq Académies, qui aura lieu le 25 octobre prochain.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles parfaits partout discontinus.* Note de M. L. **Antoine**.

J'ai montré, dans une Note précédente (1), qu'on peut définir tout ensemble parfait discontinu P de l'espace E_n au moyen d'une infinité dénombrable de surfaces polygonales V (variétés à $n—1$ dimensions) dont chacune a un nombre fini de sommets. Il en est résulté que, si P et p sont deux tels ensembles plans, il existe une homéomorphie de ces plans faisant correspondre P et p. Ceci n'est pas entièrement généralisable à un espace quelconque. On peut toutefois généraliser en partie.

Sur chaque surface V de définition de P marquons un point M et un cube à $n-1$ dimensions Σ, appartenant à une face de V et contenant M. Considérons une surface V particulière et supposons, pour fixer les idées, qu'elle contienne à son intérieur deux surfaces V_1 et V_2 de l'ordre immédiatement supérieur. Dans le domaine D intérieur à V et extérieur à V_1 et V_2, je trace deux lignes polygonales L_1, L_2, d'un nombre fini de sommets, ne se coupant pas et joignant M respectivement à M_1 et M_2. On peut alors déduire de L_1 et L_2 un domaine Δ, homéomorphe à un cube à n dimensions, intérieur à D, ayant pour frontières sur V, V_1, V_2 respectivement les cubes Σ, Σ_1, Σ_2.

Je fais ainsi pour toutes les surfaces V qui définissent P. En ajoutant l'ensemble P aux domaines Δ on obtient un ensemble homéomorphe à un cube à n dimensions, P ayant pour homologue un ensemble rectiligne donné sur la frontière de ce cube. Ajoutons encore aux Δ un domaine non

(1) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 661.

borné de E_n et utilisons le résultat rappelé ci-dessus relativement aux ensembles plans. Nous arrivons aux énoncés suivants, dans lesquels ϖ_i désigne un plan à i dimensions de l'espace e_n et W_i une variété de E_n homéomorphe à ϖ_i.

I. *On peut toujours faire passer par* P *une* W_{n-1} *de façon que l'une des régions déterminées par* W_{n-1} *dans* E_n *soit homéomorphe à l'une des régions déterminées par* ϖ_{n-1} *dans* e_n, *cette homéomorphie faisant correspondre à* P *un ensemble parfait discontinu rectiligne donné sur* ϖ_{n-1}.

II. Si $1 \leq i \leq n-1$, il existe une W_i contenant P, dont on peut réaliser la correspondance avec ϖ_i de façon que P ait pour homologue un ensemble rectiligne donné sur ϖ_i.

Si $i = n$, W_i se confond avec E_n et la réalisation précédente est encore possible si $n = 1$ ou $n = 2$. Pour $n > 2$, elle est en général impossible.

III. Soit $i = 1$ ou $i = 2$ et une W_i contenant P. On peut toujours réaliser la correspondance entre W_i et ϖ_i de façon que P ait pour homologue un ensemble rectiligne donné sur ϖ_i.

Si $2 < i \leq n-1$, ceci n'est en général possible que pour les ϖ_i particulières de l'énoncé II.

Appliquons ceci à l'ensemble P de E_3, déduit de tore, défini dans la note citée, dont la correspondance avec un ensemble rectiligne ne peut s'étendre à aucun voisinage. Il en résulte qu'il existe dans E_3 une surface homéomorphe à une sphère, la correspondance s'étendant aux intérieurs de ces surfaces, mais pas aux extérieurs (au moins au voisinage des points de P). On sait que, au contraire, la correspondance entre deux courbes de Jordan planes peut s'étendre à la totalité de leurs plans. Ceci montre pourquoi des méthodes qui ont réussi pour démontrer le théorème de M. Jordan sur les courbes planes fermées, n'ont pas pu être appliquées à un espace quelconque.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains systèmes associés d'équations aux différences finies et d'équations aux dérivées partielles linéaires.* Note de M. **J. Kampé de Fériet**, présentée par M. Appell.

1. Étant donnée une fonction hypergéométrique (au sens le plus général)

$$F(x, y) = \Sigma a_{m,n} x^m y^n,$$

définie par les conditions

$$(1) \qquad \frac{a_{m+1,n}}{a_{m,n}} = \frac{P(m, n)}{R(m, n)}, \qquad \frac{a_{m,n+1}}{a_{m,n}} = \frac{Q(m, n)}{S(m, n)},$$

on peut, dès qu'on a mis les polynomes P, Q, R, S sous une forme appropriée, obtenir un système de deux équations aux dérivées partielles linéaires vérifiées formellement par cette fonction ([1]). Or, les conditions (1) écrites de la manière suivante :

$$\mathrm{R}a_{m+1,n} - \mathrm{P}a_{m,n} = 0, \qquad \mathrm{S}a_{m,n+1} - \mathrm{Q}a_{m,n} = 0$$

constituent un système de deux équations aux différences finies linéaires du premier ordre. On est donc naturellement conduit à examiner si la méthode employée pour former les équations aux dérivées partielles des fonctions hypergéométriques générales ne pourrait pas s'étendre *aux fonctions plus générales* $\mathrm{F}(x, y)$, *telles que les coefficients* $a_{m,n}$ *vérifient un système de deux équations aux différences finies linéaires, mais d'ordre quelconque :*

$$(2) \qquad \sum_{r=0,\, s=0}^{r=p,\, s=q} \mathrm{P}_{r,s}(m, n)\, a_{m+r,n+s} = 0,$$

$$(2') \qquad \sum_{r=0,\, s=0}^{r=p',\, s=q'} \mathrm{Q}_{r,s}(m,n)\, a_{m+r,n+s} = 0,$$

$\mathrm{P}_{r,s}$ et $\mathrm{Q}_{r,s}$ désignant des polynomes en m et n, au nombre de $(p+1)(q+1)$ et $(p'+1)(q'+1)$, soumis seulement aux restrictions suivantes : 1° les degrés de $\mathrm{P}_{r,s}$ et $\mathrm{Q}_{r,s}$ sont au plus égaux respectivement à ceux de $\mathrm{P}_{p,q}$ et $\mathrm{Q}_{p',q'}$; 2° $\mathrm{P}_{p,q}$ et $\mathrm{Q}_{p',q'}$ ne s'annulent pour aucune valeur des entiers positifs m et n; 3° les équations (2) et (2′) sont compatibles.

Effectivement, je vais montrer qu'il est aisé, dès que les polynomes $\mathrm{P}_{r,s}$ *et* $\mathrm{Q}_{r,s}$ *sont donnés, de former un système de deux équations aux dérivées partielles linéaires, vérifiées par toute fonction* $\mathrm{F}(x, y)$, *dont les coefficients* $a_{m,n}$ *satisfont aux équations* (2) *et* (2′).

II. La démonstration repose, comme pour les fonctions hypergéométriques générales, sur la possibilité de mettre un polynome arbitraire $\Pi(m,n)$ sous la forme

$$(3) \qquad \Pi(m, n) = \sum_{j,k} \lambda_{j,k} \mathrm{A}_m^j \mathrm{A}_n^k,$$

$$\mathrm{A}_m^j = m(m-1)\ldots(m-j+1), \qquad \mathrm{A}_n^k = n(n-1)\ldots(n-k+1)$$

et sur l'identité évidente

$$(4) \qquad x^m y^n \Pi(m, n) = \sum_{j,k} \lambda_{j,k} x^j y^k \frac{\partial^{j+k}}{\partial x^j \partial y^k}(x^m y^n)$$

([1]) *Sur les systèmes d'équations aux dérivées partielles des fonctions hypergéométriques les plus générales* (*Comptes rendus*, t. **172**, 1921, p. 1634).

Nous mettrons donc les polynomes P et Q sous la forme (3) de la manière suivante :

$$\mathrm{P}_{r,s}(m-r,\ n-s)=\sum_{j,k}\alpha_{j,k}^{(r,s)}\mathrm{A}_m^j\mathrm{A}_n^k \qquad \begin{pmatrix} r=0,\ 1,\ \ldots,\ p \\ s=0,\ 1,\ \ldots,\ q \end{pmatrix},$$

$$\mathrm{Q}_{r,s}(m-r,\ n-s)=\sum_{j,k}\beta_{j,k}^{(r,s)}\mathrm{A}_m^j\mathrm{A}_n^k \qquad \begin{pmatrix} r=0,\ 1,\ \ldots,\ p' \\ s=0,\ 1,\ \ldots,\ q' \end{pmatrix}.$$

Voici quel est alors le système vérifié par la fonction $\mathrm{F}(x, y)$:

$$(5)\qquad \frac{\partial^{p+q}}{\partial x^p\,\partial y^q}\left[\sum_{j,k}\left(\sum_{r,s}\alpha_{j,k}^{(r,s)}x^{p-r}y^{q-s}\right)x^j y^k\frac{\partial^{j+k}\mathrm{F}}{\partial x^j\,\partial y^k}\right]=0,$$

$$(5')\qquad \frac{\partial^{p'+q'}}{\partial x^{p'}\,\partial y^{q'}}\left[\sum_{j,k}\left(\sum_{r,s}\beta_{j,k}^{(r,s)}x^{p'-r}y^{q'-s}\right)x^j y^k\frac{\partial^{j+k}\mathrm{F}}{\partial x^j\,\partial y^k}\right]=0.$$

En effet, si l'on développe en série, selon les puissances de x et y, les crochets de (5) et (5′), le coefficient de $x^{m+p}y^{n+q}$ dans le premier, et celui de $x^{m+p'}y^{n+q'}$ dans le second ($m\geqq 0$, $n\geqq 0$) se réduisent, d'après l'identité (4), au premier membre des équations (2) et (2′) respectivement; ils sont donc identiquement nuls; quant aux termes en $x^{m+p}y^{n+q}$ et $x^{m+p'}y^{n+q'}$, pour lesquels $m<0$ ou $n<0$, ils disparaissent quand on dérive les crochets.

L'ordre de (5) est égal au degré de $\mathrm{P}_{p,q}$ augmenté de $p+q$, l'ordre de (5′) au degré de $\mathrm{Q}_{p'q'}$ augmenté de $p'+q'$. Les équations des fonctions hypergéométriques générales se déduisent, comme cas particulier de (5) et (5′), en faisant $p=1$, $q=0$, $p'=0$, $q'=1$.

III. Il devient inutile de dériver les crochets lorsque les polynomes P et Q sont tels que $\mathrm{P}_{r,s}(m, n)$ et $\mathrm{Q}_{r,s}(m, n)$ contiennent en facteur $\mathrm{A}_{m+r}^r\mathrm{A}_{n+s}^s$, condition qui s'exprime par les relations

$$\alpha_{j,k}^{(r,s)}=\beta_{j,k}^{(r,s)}=0 \qquad (0\leqq j<r,\ 0\leqq k<s).$$

Le système s'écrit alors simplement

$$(6)\qquad \sum_{j,k}\left(\sum_{r,s}\alpha_{j,k}^{(r,s)}x^{p-r}y^{q-s}\right)x^j y^k\frac{\partial^{j+k}\mathrm{F}}{\partial x^j\,\partial y^k}=0,$$

$$(6')\qquad \sum_{j,k}\left(\sum_{r,s}\beta_{j,k}^{(r,s)}x^{p'-r}y^{q'-s}\right)x^j y^k\frac{\partial^{j+k}\mathrm{F}}{\partial x^j\,\partial y^k}=0;$$

en outre l'équation (6) est divisible par $x^p y^q$ et (6′) par $x^{p'}y^{q'}$.

Supposons, pour donner un exemple, que l'on ait

$$\mathrm{P}_{r,s}(m,\ n)=\lambda_{r,s}\mathrm{A}_{m+r}^r\mathrm{A}_{n+s}^s,$$

$$\mathrm{Q}_{r,s}(m,\ n)=\mu_{r,s}\mathrm{A}_{m+r}^r\mathrm{A}_{n+s}^s,$$

les λ et les μ désignant des constantes. On en déduit

$$\alpha_{j,k}^{(r,s)} = \beta_{j,k}^{(r,s)} = 0 \qquad (j \neq r,\ k \neq s),$$
$$\alpha_{r,s}^{(r,s)} = \lambda_{r,s}, \qquad \beta_{r,s}^{(r,s)} = \mu_{r,s}.$$

Par conséquent, les équations (6) et (6′) se réduisent ici à

$$\sum_{r,s} \lambda_{r,s} \frac{\partial^{r+s} F}{\partial x^r \, \partial y^s} = 0, \qquad \sum_{r,s} \mu_{r,s} \frac{\partial^{r+s} F}{\partial x^r \, \partial y^s} = 0,$$

équations à coefficients constants.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur les compas gyrostatiques Anschütz et Sperry.* Note de M. **H. Beghin**, présentée par M. Appell.

1. Le compas Anschütz de la marine allemande est formé d'un flotteur portant trois gyrostats.

Les petites oscillations de ce compas sont régies par les équations

$$J\left(\frac{d^2 u}{dt^2} + b\frac{d^3 u}{dt^3}\right) + C\omega\frac{d\alpha}{dt} + C\omega(1+\sqrt{3})\frac{d\lambda}{dt} + [aP + \rho(1+\sqrt{3})]\left(u + b\frac{du}{dt}\right) - cu = 0,$$

$$I\frac{d^2\lambda}{dt^2} - C\omega(1+\sqrt{3})\left(\frac{du}{dt} + b\frac{d^2 u}{dt^2}\right) + \rho(1+\sqrt{3})\lambda + \rho\alpha = 0,$$

$$A\left(\frac{d^2\lambda}{dt^2} + \frac{d^2\alpha}{dt^2}\right) - C\omega\left(\frac{du}{dt} + b\frac{d^2 u}{dt^2}\right) + \rho(\lambda + \alpha) + p^2\alpha = 0,$$

$$J\left(\frac{d^2 v}{dt^2} + b\frac{d^3 v}{dt^3}\right) + C\omega\frac{d\beta}{dt} + aP\left(v + b\frac{dv}{dt}\right) - cv = 0,$$

$$2A\frac{d^2\beta}{dt^2} - C\omega\left(\frac{dv}{dt} + b\frac{d^2 v}{dt^2}\right) + q^2\beta + \rho\sqrt{3}\beta = 0,$$

où λ désigne l'azimut de la ligne Nord-Sud de la rose, $-\left(u + b\frac{du}{dt}\right)$ son inclinaison, $-\left(v + b\frac{dv}{dt}\right)$ l'inclinaison de la ligne Est-Ouest; α et β sont des paramètres définissant la position des gyrostats par rapport au flotteur; les autres lettres désignent des constantes.

Les variables se séparent en deux groupes u, λ, α et v, β, qui oscillent indépendamment l'un de l'autre. Chacune des variables u, λ, α s'exprime par une somme de quatre termes : un terme apériodique, deux termes sinusoïdaux amortis, un terme sinusoïdal. Ces trois termes sinusoïdaux ont

pour périodes sensiblement

$$2\pi C\omega\sqrt{\frac{1+\sqrt{3}}{\rho(aP-c)}};\quad 2\pi\sqrt{\frac{I+\Lambda(3+\sqrt{3})}{\rho(3+\sqrt{3})+2p^2(2+\sqrt{3})}};\quad \frac{2\pi}{C\omega}\sqrt{\frac{AIJ}{I+\Lambda(3+\sqrt{3})}};$$

le premier, dont la période est longue, est prépondérant; son facteur d'amortissement est à peu près $\frac{bc\rho(\sqrt{3}-1)}{4C^2\omega^2}$.

Pour les variables v et β, le nombre de termes sinusoïdaux est deux seulement; leurs périodes sont sensiblement

$$\frac{2\pi C\omega}{q\sqrt{aP-c}} \quad \text{et} \quad \frac{2\pi}{C\omega}\sqrt{2AJ}.$$

Le premier de ces deux termes est prépondérant; son facteur d'amortissement est à peu près $\frac{bcq^2}{2C^2\omega^2}$.

L'amortissement étant négligé, les déviations balistiques dues à un changement de vitesse ou de cap sont presque annulées si l'on prend $2\pi\sqrt{\frac{R}{g}}$ comme période du terme prépondérant des variables u, λ, α (R, rayon de la Terre). A la fin de l'évolution, la ligne Nord-Sud du compas se trouve d'elle-même fixée dans sa nouvelle position, tandis que l'oscillation continue autour de cette ligne.

Le dispositif amortisseur se prête mal au réglage des amortissements des deux groupes de variables. Deux systèmes de vases communicants disposés dans deux plans rectangulaires permettraient de régler séparément ces deux amortissements.

2. Le dernier compas américain Sperry comporte deux gyrostats montés dans un bâti asservi électriquement à l'un d'eux.

Les petites oscillations de ce compas sont régies par un système d'équations qui, dans le cas où l'action gyrostatique est prépondérante, se réduit aux suivantes :

$$C\omega\frac{d\beta}{dt}+klc\beta+\rho\psi+kl^2\alpha-klc\gamma=0,$$

$$C\omega\frac{d\psi}{dt}-(aP+\rho+kc^2)\beta-klc\alpha+kc^2\gamma=0,$$

$$C\omega\frac{d\gamma}{dt}-klc\beta+\rho\psi+(\rho-m-kl^2)\alpha+klc\gamma=0,$$

$$C\omega\left(\frac{d\psi}{dt}+\frac{d\alpha}{dt}\right)-kc^2\beta-klc\alpha+(2aP-\rho+kc^2)\gamma=0;$$

ψ désigne l'azimut du compas; α, β, γ définissent la position des gyrostats par rapport au bâti; les autres lettres désignent des constantes.

Le système n'est stable que si $m(2\rho - m) + 2kl^2(4\rho - m)$ est négatif.

Le mouvement s'obtient en superposant deux oscillations amorties dont les pulsations x_1, x_2 vérifient à peu près

$$C^4\omega^4 x^4 - C^2\omega^2 aP x^2(2m + kl^2 - \rho) + 2\rho a^2 P^2(m + 2kl^2 - \rho) = 0.$$

Le décrément de l'oscillation de pulsation x_1 est sensiblement

$$\frac{\pi klc}{C^2\omega^2} \frac{(4\rho - 3m)aP + 2C^2\omega^2 x_1^2}{x_1(x_1^2 - x_2^2)}.$$

Lorsque le navire change de vitesse ou de cap, le compas se trouve, à la fin de l'évolution, occuper lui-même sa nouvelle position d'équilibre si $\frac{R}{g} = \frac{C^2\omega^2}{\rho a P}$ (R, rayon de la Terre), l'amortissement étant négligé; mais sa vitesse n'y est pas nulle, et des oscillations se produisent.

GÉOGRAPHIE. — *Sur une expédition du* Pourquoi-Pas? *à Rockall.* Note de M. **Charcot**.

L'îlot de Rockall, mesurant 20^m de diamètre sur 21^m de hauteur, se dresse isolé, dans la partie orageuse de l'Atlantique, à 240 milles marins de la côte nord-ouest de l'Irlande; ses parois presque partout inaccessibles, l'état de la mer, qui constamment vient se briser contre elles, les remous qui en résultent, rendent le débarquement extrêmement difficile et périlleux, et il semble qu'il n'ait été effectué jusqu'ici que deux fois, en 1810 (frégate anglaise *Endymion*) et en 1862 (navire hydrographique britannique *Porcupine*); en 1896, une expédition scientifique irlandaise a vainement tenté d'y accoster.

M. le professeur A. Lacroix, m'ayant signalé l'intérêt que présenterait une nouvelle étude de la roche spéciale (rockallite) recueillie jadis sur ce rocher, j'ai obtenu de M. le Ministre de la Marine toutes les facilités nécessaires pour effectuer dans ces parages une croisière à l'aide du *Pourquoi-Pas?* Le but de l'entreprise était précis : « tenter un débarquement sur le rocher, y recueillir le plus possible d'échantillons de roches, examiner un détail de structure observé de loin par l'expédition irlandaise, enfin, subsidiairement, entreprendre des recherches océanographiques sur le banc de Rockall ».

Favorisés par le temps, grâce au dévouement et à l'entraînement de tous mes collaborateurs ([1]), nous avons pu réaliser en tous points ce programme, malgré les grandes difficultés qu'il présentait.

Le *Pourquoi-Pas*? appareillait de Cherbourg le 19 juin et mouillait en rade de Stornoway le 25 au soir; il en repartit le 27 et, le 29, à 9h30m, il se trouvait à 400m de Rockall; le temps était très beau, clair, avec vent faible de l'W-NW et houle de cette direction. A 10h, la baleinière et le canot n° 1, tous deux pourvus du matériel nécessaire, poussaient du bord. Je donnai le commandement de la baleinière disposée pour le débarquement au lieutenant de vaisseau de Tournemire et je pris celui du canot, prêt à porter secours en cas d'incident. Nous fîmes le tour de Rockall et pûmes nous rendre compte qu'à ce moment un débarquement n'était possible que sur une petite saillie de l'angle sud-sud-est où la mer brisait le moins. Profitant d'un instant favorable, Moussard, matelot fonctionnaire du Muséum, bondit sur le rocher recouvert d'algues et gagna une sorte de crevasse où Le François, marin de l'État, le rejoignit. La baleinière se tenant à distance, un va-et-vient fut établi, par lequel furent passés des marteaux, masse et ciseaux, puis évacués les échantillons dont le prélèvement fut extrêmement difficile et pénible par suite de la configuration du rocher, de sa dureté et aussi de l'instabilité de la position des deux hommes. Pendant cette opération, le canot put accoster la paroi verticale est de Rockall et y recueillir des algues.

A 11h15m, non sans difficulté, les deux hommes sautaient dans la baleinière et nous rentrions à bord, après nous être rendu compte qu'il était impossible d'approcher de la tête de roche de Hazelwood, située à 200m environ au nord de Rockall, qui, déterminant brisants et remous, ne se montre qu'entre deux ondulations de houle.

Nous appareillâmes aussitôt pour commencer sur le Banc de Rockall des études océanographiques préalablement concertées.

Le 1er juillet, le temps était toujours clair et il faisait calme, mais la houle de l'Ouest était très prononcée. A 19h, nous étions revenus à Rockall; la mer brisait beaucoup plus fort que précédemment; néanmoins nous avons procédé à un nouveau débarquement. Après nous être assurés que, cette fois encore, du côté de la paroi verticale faisant face au NE,

---

([1]) L'état-major du *Pourquoi-Pas?* se composait de MM. le lieutenant de Tournemire, second; Hamel, naturaliste; P. Le Conte, artiste peintre; Y. Lecam, maître, principal pilote de la flotte, et moi-même, capitaine de corvette de réserve, commandant. Sauf trois marins, employés du Muséum, l'équipage était composé de 23 matelots appartenant à la Marine nationale.

il n'y avait ni brisants, ni remous, mais seulement une très forte levée, M. de Tournemire sortit de cet abri dans une seconde d'accalmie, et permit ainsi à M. Le Conte et au gabier Bonnichon de sauter sur un petit promontoire, situé à quelques mètres de celui où avait été effectué le premier débarquement. De nouveaux échantillons purent être ainsi recueillis.

Nos recherches océanographiques se sont prolongées jusqu'au 4 juillet; nous avons pu effectuer douze stations, comprenant sondages, prises d'eau et de température, dragages et chalutages.

En dehors des collections recueillies et préparées par le naturaliste, M. Hamel, des observations prises par M. de Tournemire, le maître-pilote Lecam et moi-même, M. Le Conte, tout en relevant les températures d'eau de mer et en prélevant les échantillons, fit un grand nombre de croquis et d'aquarelles, relevant des détails de la coloration et de la configuration du rocher, de la distribution des algues, etc.

Bien que la description, qui a été donnée de Rockall, soit en général exacte, j'ai pu la compléter sur quelques détails, car, grâce à des circonstances exceptionnellement favorables, nous l'avons étudié de fort près. La face exposée à l'Est, formant une muraille absolument verticale, est d'une coloration gris foncé; elle est martelée, comme si elle avait servi de but à des tirs à obus pleins. Certaines de ces excavations sont assez profondes pour que s'y tiennent des oiseaux (en particulier *Rissa tridactyla*). Des algues touffues et abondantes tapissent la partie de la muraille baignée par la mer. Vu de l'Ouest, Rockall ressemble à un énorme casque à pointe, dont la convexité est tournée à l'Ouest, et qui serait fendu transversalement suivant un diamètre orienté N-S. La partie basse, constituant la visière, a de 2^m à 5^m de hauteur au-dessus du niveau moyen de la mer; elle est séparée de la partie supérieure du casque par un sillon plus ou moins profond. C'est dans cette partie inférieure que les explorateurs de l'expédition irlandaise avaient cru voir une stratification; l'examen que nous avons fait de près, avec le plus grand soin, nous conduit à constater qu'une telle stratification n'existe pas; d'ailleurs l'étude de nos échantillons faite par M. A. Lacroix [1] montre que la constitution lithologique de cette portion du rocher ne diffère pas de celle de sa portion supérieure. Les particularités de sa forme sont certainement dues à l'action de la mer, plus violente de ce côté que sur les autres faces.

Toute la base de Rockall, en contact continu avec la mer, est matelassée

---

(1) Cf. p. 267.

par une épaisse couche d'algues, d'un brun rouge, que M. Hamel rapporte aux *Alaria*. Au-dessus se trouvent, entretenues par l'humidité des embruns, des algues vertes et violettes. Plus haut, apparaît la roche à vif, de coloration grise; son sommet, couvert de déjections d'oiseaux, a la blancheur et l'aspect de la neige. Rockall est habitée en effet par des milliers d'oiseaux dont la répartition par groupes a été soigneusement notée par M. Le Conte; par moments, prenant leur vol en masses, ils simulent un panache de fumée. Ces oiseaux sont peu farouches et la sirène du bateau, mise en action alors que nous passions à une trentaine de mètres, les laissait complètement indifférents.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le potentiel minimum de décharge électrique dans l'hydrogène aux basses pressions*. Note de M. **Emmanuel Dubois**, présentée par M. Villard.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré les variations singulières du potentiel minimum de décharge dans l'hydrogène, et nous en avons donné un commencement d'interprétation : on obtient les valeurs supérieures de ce potentiel en laissant passer une décharge dans l'appareil, et les valeurs inférieures en chauffant ensuite le fil au rouge sombre dans le vide. Grâce à cette dernière opération, on peut espérer chasser la majeure partie des gaz occlus dans le fil, et penser par suite que ces gaz étaient la cause de l'élévation de potentiel observée après une décharge. Il est alors permis de croire que cet éloignement des gaz occlus sera d'autant plus aisé que le fil aura été chauffé à une température plus élevée.

Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est rien : opérons avec un fil et un cylindre de platine, et fixons notre attention sur le potentiel de décharge V(—) pour lequel le fil est négatif : si, après avoir chauffé le fil au rouge sombre et obtenu les valeurs les plus basses de V(—), on chauffe le fil au blanc pendant quelques minutes, on obtiendra ensuite pour V(—) une valeur élevée, sensiblement égale à celle obtenue après une décharge dans le tube. On retrouve ensuite la valeur primitive en chauffant le fil au rouge sombre. Ces opérations peuvent se répéter un grand nombre de fois, sans qu'on observe la moindre décroissance dans l'amplitude de ces variations. Enfin, si on laisse l'appareil au repos, après avoir obtenu une valeur élevée de V(—), on obtiendra au bout de quelques heures une valeur de ce potentiel différant peu de sa valeur minima.

Soulignons un point essentiel : dans toutes ces expériences de chauffage du fil, les

(1) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 224.

modifications de cette électrode lui sont vraisemblablement intérieures; elles se produisent aussi bien dans le vide que dans le gaz à une pression notable.

Nous pensons que le fil retient toujours des traces d'hydrogène; ce gaz montre une attitude différente à l'égard du métal, selon qu'il a été chauffé à une température élevée ou basse.

Il est bien difficile de dire d'une façon certaine la nature de ces changements; nous pensons qu'il peut se former à basse température une véritable combinaison entre le métal et l'hydrogène; cette combinaison se détruit à plus haute température en ne laissant que de l'hydrogène dissous dans le métal; la combinaison se reforme lentement si l'on abandonne l'appareil à lui-même.

Quand la décharge passe, les proportions entre l'hydrogène combiné et l'hydrogène dissous changent, soit par destruction de la combinaison, soit par dissolution d'une plus grande quantité de gaz puisqu'il pénètre effectivement du gaz dans l'électrode.

Le nickel et le palladium présentent exactement les mêmes particularités que le platine; d'ailleurs l'exemple du palladium est intéressant : l'existence d'une combinaison d'hydrogène et de palladium est connue depuis longtemps, et à cette combinaison vient se superposer une simple dissolution du gaz dans le métal. On conçoit que l'on puisse modifier à volonté les proportions d'hydrogène dissous et d'hydrogène combiné; c'est cette transformation qui influerait sur le potentiel minimum de décharge.

Campbell (¹), étudiant le *potentiel d'ionisation* du platine dans l'hydrogène, a observé des singularités *correspondant* à celles qui altèrent le potentiel minimum de décharge.

Mais il ne semble avoir chauffé le platine que d'une seule manière : au rouge blanc; aussi n'a-t-il pas observé l'effet inverse qui se produit quand l'on chauffe le métal au rouge sombre.

Il suppose que le platine est recouvert à froid d'une couche d'hydrogène, disparaissant lorsque le fil a été chauffé au blanc. Nous ne saurions dire, dans l'état actuel de nos expériences, si cette manière de voir est préférable à celle que nous venons d'exposer.

(¹) N. Campbell, *Phil. Mag.*, t. 29, 1915, p. 369.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résistivité du sélénium.* Note de M. **H. Pélabon**, présentée par M. A. Haller.

Il est possible de mesurer la résistance du sélénium même quand ce corps est à l'état liquide en utilisant des électrodes d'or. L'or est en effet le seul métal inattaquable par l'élément dont il s'agit. Nous avons vérifié ce fait directement et constaté qu'une lame d'or maintenue plusieurs heures à 650°-690° dans un tube scellé renfermant du sélénium ne varie pas de poids.

La conductibilité électrique du sélénium liquide croît très vite quand la température s'élève jusqu'au point d'ébullition : 690°. Les nombres inscrits dans le Tableau suivant donnent une idée de cette diminution rapide de la résistance, nous les avons obtenus en utilisant des électrodes d'or de 3^{mm} de largeur, 9^{mm} de longueur, distantes de 5^{mm}; ρ représente la résistivité spécifique en ohms-cm :

t.	ρ.
°	ohms
390	76650
412	38925
437	22340
465	12300
540	2247
582	992
645	237
690	88

Si l'on considère les logarithmes vulgaires des nombres qui représentent les différentes valeurs de ρ, on constate que les points obtenus, en portant ces nombres en ordonnées et les températures correspondantes en abscisses, se trouvent sur une ligne droite. La résistivité spécifique ρ du sélénium liquide est donnée avec une précision suffisante par la relation

$$\log \rho = 8,506 - 0,0095\, t.$$

Pendant la durée du refroidissement du sélénium, la résistance varie en sens inverse et l'on retrouve les mêmes nombres que ceux qu'on avait déterminés dans la période du réchauffement.

Vers 300°, la résistance diminue subitement, avec une vitesse telle qu'aucune mesure n'est possible, elle passe par une valeur minimum ρ' vers 300°, croît de nouveau faiblement quand la température s'approche de 260°, passe

par un maximum ρ'' et diminue enfin lentement jusqu'à la température ordinaire t.

Les nombres ρ' et ρ'', ainsi que les températures correspondantes t' et t'', varient d'une expérience à l'autre, ils doivent dépendre de la vitesse du refroidissement.

Le refroidissement lent du corps préalablement fondu, puis amené au voisinage du point d'ébullition, permet d'obtenir à la température t du laboratoire une variété de sélénium que j'appellerai S. C'est un solide gris, grenu, conducteur de l'électricité [la résistivité spécifique $\rho(t)$ est, en effet, de l'ordre de quelques centaines d'ohms], il est insensible à la lumière.

Le sélénium S_1 n'a pas des propriétés constantes. Portons-le à une température T supérieure à t. La résistivité prend une valeur moindre $\rho_1(T)$, ramenons-le à la température t, sa résistivité augmente pour prendre finalement une valeur $\rho_2(t)$ notablement différente de $\rho_1(t)$ et supérieure. Soit S_2 le sélénium correspondant. Amenons le sélénium S_2 à la température T, sa résistivité diminue et tend vers la valeur $\rho_2(T)$ supérieure à $\rho_1(T)$. Refroidissons de nouveau et nous arrivons au sélénium S_3 de résistivité $\rho_3(t)$ supérieure à $\rho_2(t)$ et ainsi de suite.

En faisant ainsi osciller la température entre les limites t et T, on obtient des séléniums gris de plus en plus résistants

$$S_1, \quad S_2, \quad S_3, \quad \ldots, \quad S_n.$$

Les nombres inscrits dans le Tableau suivant donnent une idée de l'importance de la variation de la résistivité spécifique pour chaque oscillation. Dans les expériences correspondantes on avait

$$t = 18^\circ, \qquad T = 132^\circ.$$

$\rho_1(t) = 377$ ohms	$\rho_1(T) = 304$ ohms
$\rho_2(t) = 447$ »	$\rho_2(T) = 319$ »
$\rho_3(t) = 486$ »	$\rho_3(T) = 326$ »
$\rho_4(t) = 521$ »	$\rho_4(T) = 332$ »
....	....

La variation de la résistivité spécifique $\rho(t)$ lors d'une oscillation de la température est d'autant plus grande que T est plus élevé. Quand cette température dépasse 190° la variation est considérable; de 370 ohms, ρ peut passer à 750 ohms, mais on observe alors que le corps ne reste pas gris, il noircit, ce qui indique un commencement de fusion.

Remarquons que les nombres $\rho(T)$ éprouvent des variations plus faibles que les nombres $\rho(t)$. Il résulte de là, que *le coefficient de température de* ρ

est d'autant plus élevé que la résistance initiale du sélénium est plus grande.

L'action de la lumière sur la conductivité du sélénium pourrait s'expliquer d'après cela par une action des radiations calorifiques.

Conformément à l'observation faite par Hésébus, la sensibilité du sélénium à la lumière doit être d'autant plus grande que sa résistivité est plus élevée.

La variation du coefficient de température ne suffit pas pour expliquer la grande sensibilité de certaines piles à sélénium. Si l'on remarque que ces piles sont formées généralement avec des lames de cuivre, métal très facilement attaqué par le sélénium, que les piles que j'ai construites avec des lames d'or sont toujours très peu sensibles à la lumière, il est naturel de penser que les séléniures doivent intervenir dans le phénomène de la diminution de résistivité par l'éclairement.

En résumé : si le sélénium liquide, aux températures supérieures à 400°, a une résistivité bien déterminée pour une température donnée, il n'en est pas de même du sélénium gris dont on peut faire croître la résistivité à volonté. Ce sélénium ne peut subir des transformations réversibles, ses propriétés comme celles du soufre surfondu de Gernez varient avec les états par lesquels il a passé.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La dissolution retardée et la précipitation prématurée de la cémentite dans les aciers au carbone eutectiques et hypereutectiques.* Note (1) de M. **Sauvageot**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

Dans une Note récente (2), MM. A. Portevin et Chevenard ont signalé que la courbe de dilatation d'un acier eutectique au carbone présente fréquemment à l'échauffement, outre l'anomalie principale Ac, une période de forte dilatabilité consécutive à cette transformation : cette anomalie supplémentaire est interprétée comme une manifestation du retard à la dissolution de la cémentite. Au refroidissement, lorsque la température et la durée du chauffage au-dessus de Ac n'ont pas été suffisantes, on observe également, un peu avant le début de Ar, une région à forte dilatabilité correspondant à la précipitation prématurée du carbure Fe^3C.

Nous avons observé ces phénomènes d'une façon très nette au cours des recherches micrographiques sur la trempe des aciers à outils au carbone : de petits échantillons ($14 \times 14 \times 20^{mm}$) d'aciers à différentes teneurs en car-

(1) Séance du 25 juillet 1921.

(2) *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1490.

bone, découpés dans des barres préalablement recuites, étaient chauffés rapidement, en 10 minutes environ, à des températures croissantes au-dessus de Ac, maintenus 5 minutes à la température maximum et trempés dans l'eau à 15°. Ces conditions de chauffage et de maintien sont évidemment très loin d'amener l'acier à son état d'équilibre à la température considérée, mais elles se rapprochent des conditions pratiques de chauffage avant trempe des outils. Les échantillons trempés étaient polis et examinés successivement après attaque à l'acide picrique et au picrate de soude bouillant, afin d'observer la dissolution progressive et la disparition finale de la cémentite.

L'un des aciers eutectiques examinés

$$(C = 0,885, Si = 0,160, Mn = 0,335)$$

avait initialement la structure représentée par les figures 1 et 2. En dehors des plages de perlite, il renferme de nombreux îlots épais de cémentite entourés de ferrite, répartis irrégulièrement et formant par endroits un réseau plus ou moins continu. Les traitements antérieurs ont donc permis au carbure de fer de cet acier *eutectique* de s'agglomérer localement en masses relativement grosses et compactes, au lieu de rester entièrement à l'état de lamelles fines interstratifiées avec des lamelles de ferrite, c'est-à-dire sous forme de perlite.

Tandis que les plages de perlite se transforment immédiatement en austénite au passage par Ac (vers 720°) et donnent de la martensite par trempe ultérieure, les îlots de cémentite coalescée sont beaucoup plus longs à disparaître. Après chauffage à 800° dans les conditions de nos expériences, il en reste encore par places des amas importants. Il faut chauffer à plus de 850° pour en amener la dissolution complète.

On conçoit que, même à cette dernière température, si le carbure est complètement dissous, sa répartition dans la solution solide ne doit pas être uniforme, la concentration étant la plus forte dans les régions où se trouvaient les particules dissoutes les dernières. Par suite, la cémentite doit tendre à se précipiter de nouveau, au refroidissement, avant le passage par Ar, dans les régions où elle était primitivement en excès.

Nous avons vérifié ce fait de la façon suivante : deux échantillons semblables A et B du même acier eutectique ont été chauffés ensemble à 850° ; A a été trempé immédiatement ; B a été laissé refroidir dans le four en 15 minutes jusqu'à 725°, c'est-à-dire un peu au-dessus de Ar de manière à laisser au carbure de fer la possibilité de reprécipiter, puis trempé. Or, tandis que A ne montre plus que de très rares vestiges de cémentite (*fig.* 3), B en ren-

ferme encore des amas importants. La figure 4 représente précisément après traitement le point dont la figure 2 donne l'état initial [1]; on voit que la quantité de carbure de fer est encore assez grande. Comme, d'après l'échan-



Fig. 1. — Attaque à l'acide picrique × 675.

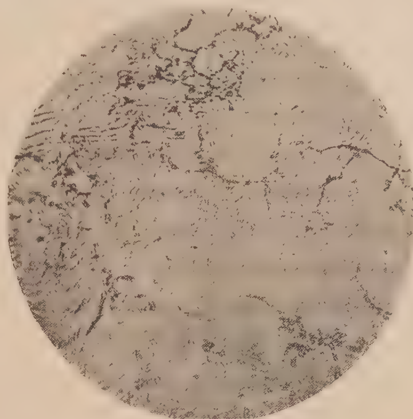


Fig. 2. — Attaque au picrate de soude × 175.



Fig. 3. — Échantillon trempé à l'huile à 850°. Attaque au picrate de soude × 175.

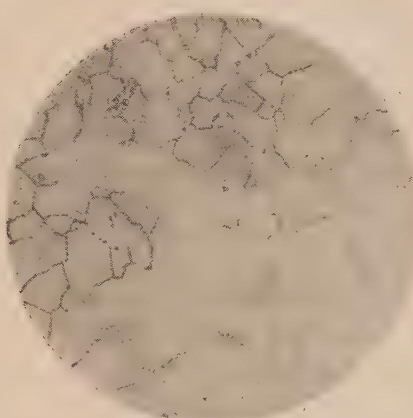


Fig. 4. — Même point que la fig. 2 après chauffage à 850°, refroidissement à 725° et trempe à l'huile. Attaque au picrate de soude × 175.

tillon A, le carbure était à peu près complètement dissous à 850°, on doit en conclure qu'il s'est reprécipité dans B entre 850° et 725°. L'acier s'est donc comporté *localement* comme un acier hypereutectique.

---

(1) Bien entendu, il a fallu, après le traitement, polir de nouveau la surface de l'échantillon, ce qui, indépendamment de la diffusion du carbone, a pu modifier la forme du réseau de cémentite observé. Néanmoins, la grande différence d'aspect semble prouver qu'il y a eu transformation complète de ce réseau par dissolution, légère migration et reprécipitation du carbure à la périphérie de certains polyèdres d'austénite.

En chauffant le même échantillon B à 900°, le laissant refroidir dans le four à 725° et trempant, nous n'avons plus observé nulle part de réseau de cémentite. Ce nouveau chauffage à 900° a donc permis au carbure dissous de se diffuser suffisamment dans l'austénite pour rendre celle-ci homogène et donner uniformément à l'acier la composition eutectique.

Dans les aciers totalement ou localement hypereutectiques, l'influence de l'état initial de la cémentite sur sa température de disparition est très importante; les éléments fins se dissolvent très vite, les gros éléments beaucoup plus lentement. Ainsi, dans un acier à 1,21 pour 100 de carbone où le carbure de fer se trouvait sous forme d'enveloppes fines autour des plages de perlite, nous avons observé la disparition du carbure au voisinage de 900°. Après recuit de cet acier à 800° avec refroidissement lent de manière à amener la cémentite à l'état sphéroïdal (perlite granulaire), le carbure ne disparaissait plus qu'à 925°-950°. Un autre acier moins carburé (C = 1,04 pour 100), mais encore plus coalescé, a dû être chauffé à 950° pour amener la dissolution complète de la cémentite.

Les températures trouvées pour la disparition des particules ultimes de cémentite dépendent donc essentiellement de la grosseur et de la répartition initiales des éléments de carbure, résultant elles-mêmes des traitements antérieurs; ces températures ne sont pas toujours, par suite, dans la pratique, en rapport direct et constant avec la teneur en carbone moyenne des aciers.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système brome-tellure. Sur la nature du sous-bromure de tellure.* Note [1] de M. **A. Damiens**, transmise par M. H. Le Chatelier.

Nous avons repris l'étude du système brome-tellure, en appliquant les procédés antérieurement suivis pour les iodures de tellure : analyse thermique, métallographie, étude de la vaporisation [2].

1° *Analyse thermique et métallographie.* — Le brome et le tellure se combinent à la température ordinaire pour donner le tétrabromure $TeBr^4$. Le brome ne dissolvant pas sensiblement ce dernier, l'étude thermique se réduit à celle du système $TeBr^4$-Te. La courbe a pu être tracée dans toutes ses parties. Elle montre l'existence d'un point eutectique et celle d'un point de transition sur lequel se décompose ou se dépose une solution solide de

---

[1] Séance du 25 juillet 1921.

[2] A. Damiens, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 1140, et t. 172, 1921, p. 447.

tétrabromure dans le tellure. Il existe, de plus, des solutions solides de tellure dans le tétrabromure de l'autre côté du point eutectique.

On n'observe aucune anomalie au point correspondant à la composition $TeBr^2$. L'analyse thermique et la métallographie montrent que le produit de composition moyenne $TeBr^2$ se présente, à l'état solide, comme un mélange de solutions solides de tellure dans le tétrabromure, à composition variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrabromure, l'autre de tétrabromure dans le tellure.

2° *Étude de la vaporisation.* — En chauffant dans le vide, à diverses températures, des mélanges de composition variée, on obtient des résultats très différents de ceux fournis par le système iode-tellure. Nous avons fait ainsi trois expériences, l'une à 150°, où tous les produits restent entièrement solides, les autres à 220° et 280°, où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition.

En fin d'expérience, on observait dans chaque tube un résidu non volatilisé et deux produits sublimés. L'un, déposé dans les parties plus froides, se présentait comme une masse fibreuse noire; l'autre, jaune, très semblable au tétrabromure, s'était déposé entre le résidu et le produit précédent. En ce qui concerne chacun de ces sublimés, on a déterminé la vitesse moyenne de vaporisation (par gramme à l'heure) et la composition. Voici le détail de l'expérience faite à 280°, qui a duré une heure :

	Composition du produit initial. (Brome pour 100).							
	9,59.	21,37.	26,20.	44,27.	55,54 ($TeBr^2$).	56,20.	69.	71,49 ($TeBr^4$).
Aspect des résidus..	Te	Te	Te	Te	Te (traces)	$TeBr^4$	$TeBr^4$	$TeBr^4$
				Masse noire.				
Vitesse moyenne de vaporisation.	0,119	0,277	0,385	0,714	0,89	0,910	0,066	tr.
Composition (¹) Te pour 100.	44,02	44,47	45,65	44,84	44,59	44,56	»	»
				Cristaux jaunes.				
Vitesse moyenne de vaporisation.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,0218	0,14	0,27
Composition (¹) Te pour 100.	»	»	»	»	»	»	28,3	28,7

La masse noire a donc la composition du sous-bromure $TeBr^2$, les cristaux jaunes celle du tétrabromure $TeBr^4$. Dans les expérien cesfaites à

(¹) Théorie pour $TeBr^2$: 44,46 pour 100 Te; $TeBr^4$: 28,51 pour 100 Te.

d'autres températures, on a trouvé les mêmes résultats. Dans tous les cas, la courbe des vitesses de vaporisation du produit noir présente nettement un maximum au voisinage[1] du point correspondant à la composition $TeBr^2$, composition qui doit donc être celle d'un composé défini.

Nous avons cherché à nous rendre compte des conditions de formation de ce corps. Pour cela, nous avons d'abord préparé deux séries de cinq tubes, contenant : le premier, du tétrabromure; le second, du tellure; le troisième, les deux produits mélangés; le quatrième, les deux produits parfaitement séparés par du coton; le cinquième, un sublimé noir de composition $TeBr^2$ obtenu dans une expérience antérieure. Les tubes, scellés dans le vide, ont été chauffés à 115° pendant 18 heures (1re série), à 92° pendant 15 heures (2e série). Ces températures sont éloignées respectivement d'environ 90° et 110° de celle où peut se produire la première fusion. Voici ce qui a été observé :

Numéro des tubes.	Produit initial.	Observations.
1...	$TeBr^4$	Sublimé jaune très faible ($TeBr^4$)
2...	Te	o
3...	$TeBr^4$ et Te mélangés	Sublimé noir abondant ($TeBr^2$)
4...	$TeBr^4$ et Te séparés	Sublimé noir très faible ($TeBr^2$)
5...	Composition moyenne $TeBr^2$	Sublimé noir abondant ($TeBr^2$)

Le sublimé noir de composition $TeBr^2$ n'est donc pas dû à une sublimation mixte de tétrabromure et de tellure, ce dernier n'étant pas volatil à ces températures (tube 2). D'autre part, le tétrabromure, très faiblement volatil (1), attaque le tellure pour donner le sous-bromure plus volatil (3 et 4). Si le tétrabromure et le tellure sont en contact (3), l'attaque se produit plus rapidement que si la vapeur doit diffuser à travers du coton (4).

Le sous-bromure $TeBr^2$ *existe donc à l'état gazeux.*

Tous ces faits peuvent se comprendre aisément en admettant que le sous-bromure, stable à l'état gazeux, instable à l'état solide, est un corps endothermique à partir du tellure et du tétrabromure. Le sous-bromure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu, $TeBr^4$, $TeBr^2$, Te. Dès qu'il s'en est vaporisé, il s'en reforme aussitôt, de sorte que finalement on peut

---

(1) Le maximum se trouve légèrement reporté vers la droite (teneur plus élevée en Br) parce qu'il y a une légère sublimation de $TeBr^4$, même pour le produit de composition $TeBr^2$.

épuiser le tellure ou le tétrabromure en excès dans le produit initial par rapport à la formule $TeBr^2$ (1).

En raison de l'instabilité du sous-bromure à l'état solide, ce corps se décompose en se solidifiant, et c'est pour cela que les propriétés qu'il présente alors sont identiques à celles d'un mélange de tétrabromure et de tellure.

En résumé, on voit, dans cet examen du système brome-tellure, que l'analyse thermique peut être utilement complétée, pour la recherche des composés définis, par l'étude analytique de la vaporisation, quand celle-ci est possible.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'onctuosité des corps gras.* Note de M. **Paul Woog**, présentée par M. Daniel Berthelot.

Les corps gras possèdent, à des degrés différents, une qualité recherchée, mais mal définie, indépendante de la viscosité, qui se révèle au toucher par une sensation de douceur glissante, et au point de vue mécanique, par une influence sur l'efficacité lubrifiante : c'est la *graissivité* ou l'*onctuosité*. A viscosité égale, cette propriété se trouve au maximum dans les huiles animales; puis viennent les huiles végétales; les moins onctueuses sont les huiles minérales.

Il ne semble pas que les diverses explications de la nature de l'onctuosité, proposées jusqu'ici, cadrent complètement avec les faits.

Les recherches que nous avons entreprises sur ce sujet nous ont amené à considérer l'onctuosité comme un phénomène complexe, résultant de manifestations différentes des molécules des lubrifiants. C'est dans la réunion de ces effets partiels agissant simultanément pour stabiliser la couche lubrifiante, augmenter son adhérence, et diminuer les frottements que réside l'onctuosité. Les facteurs qui nous paraissent intervenir pour déterminer l'onctuosité sont : le coincement, la forme, la rigidité élastique, la résistance au roulement des molécules, la viscosité, puis des manifestations de la tension superficielle et de l'adsorption. La prépondérance du rôle joué par l'un ou l'autre de ces facteurs dépend de la nature du graissage (imparfait ou parfait).

Le coincement, dont nous nous occuperons seul ici, ne doit pas être

(1) Très sensiblement tout au moins, étant donné ce qui a été dit dans le renvoi précédent.

compris comme pouvant amener une immobilisation totale du liquide rendu rigide, mais seulement comme l'origine d'une opposition plus ou moins marquée à certains mouvements imprimés aux molécules : il se produit, selon nous, d'autant plus facilement que le volume moléculaire est plus grand. La Mécanique permet de soutenir cette thèse qui, matérialisée, nous fait constater, par exemple, qu'en transmettant un effort par l'intermédiaire d'un amoncellement de billes, le coincement se produit d'autant plus facilement que les billes sont plus grosses. De même, l'enfoncement d'une tige dans un récipient contenant de menus objets, nécessite une pression augmentant avec leur taille. Nous admettons qu'il se passe avec les molécules considérées à un moment instantané, un phénomène du même ordre, et que l'accroissement du volume des molécules favorise dans une certaine mesure leur arc-boutement.

Pour appuyer ces vues, nous avons déterminé, par la cryoscopie, le volume moléculaire moyen d'un certain nombre de lubrifiants. Pour chaque corps, plusieurs mesures ont été faites à des concentrations différentes, et des courbes ont été tracées avec les points obtenus, de manière à pouvoir connaître le poids moléculaire ramené à l'origine, c'est-à-dire celui d'une solution infiniment diluée. Cette manière de faire est indispensable, car les courbes sont toutes fortement inclinées (angle de 30° à 70° avec l'horizontale). Les courbes des huiles minérales, de l'huile de ricin et de la lanoline sont orientées de telle sorte que les poids moléculaires s'abaissent en même temps que diminue la concentration des solutions. Au contraire, pour les autres produits animaux et végétaux, la direction des courbes est de sens opposé : l'inclinaison des courbes est donc en rapport avec la composition chimique des corps dissous. La tonométrie a été employée pour la paraffine, en raison de la faible solubilité de ce corps, à froid, dans la benzine.

Matières.	Densité à 15° (D).	Poids moléculaire (M).	Volume moléculaire moyen $\left(\frac{M}{DN}\right)$. $N = 61.10^{22}$.	K.
Huiles grasses :			cm³	
Huile de colza	0,9149	912	$1634,14.10^{-24}$	5,77
Huile d'arachide	0,9162	862	1542,36	5,64
Huile de ricin	0,96257	890	1515,75	5,47
Huile de pied de mouton	0,9162	847	1515,52	5,43
Huile de pied de bœuf	0,9149	838	1501,55	5,45
Huile de lard	0,9169	831	1485,76	5,21
Huile d'olive	0,9152	805	1441,94	5,058
Lanoline anhydre	0,95558	793	1360,43	4,4
Huile de spermacéti	0,89058	584	1075,00	2,77

Matières.	Densité à 15° (D).	Poids moléculaire (M).	Volume moléculaire moyen $\left(\frac{M}{DN}\right)$. N = 61.10²².	K.
Pétroles d'Amérique (Pensylvanie, etc.) :				
Extra L.L.	0,9200	949	cm³ 1691,01.10⁻²⁴	6,959
Locomotive	0,9056	853	1544,12	7,32
N. cylinder	0,9059	799	1445,89	6,91
F.F.F. cylinder	0,8946	748	1370,70	6,76
A. cylinder	0,9016	744	1352,78	6,74
Cold Test	0,8920	642	1179,88	5,95
Continental	0,8934	635	1165,19	5,92
Cosmos	0,8906	628	1155,97	5,90
Eagle Heavy Black	0,9089	520	937,90	5,44
Queens Heavy Red	0,9140	407	729,99	3,94
Bayonne Engine	0,90798	400	722,19	4,05
Solar Red	0,9110	379	682,01	3,83
H.V. Pale	0,9067	369	667,16	3,74
N° 2 Red	0,90328	361	655,17	3,72
Machinery n° 1	0,9019	337	612,55	3,52
885 Pale	0,88519	305	564,85	3,43
B. Spindle	0,8918	296	544,11	3,32
French Neutral	0,8529	270	518,96	3,27
Pétroles d'Amérique (Texas) :				
K.R.80	0,9144	359	643,61	3,24
K.R.60	0,9334	347	609,44	3,24
Pétrole de Russie :				
Kremlin n° 1	0,9120	394	708,22	3,66
Huiles de houille :				
à anthracène	1,0903	179	269,13	1,89
à naphtaline	1,0334	146	231,60	2,15
Paraffine solide	0,918	382	682,16	3,21
Paraffine fondue (à 60°)	0,7794		803,47	
Glycérine	1,2586	92	119,83	

Dans ce Tableau, les huiles sont rangées par familles, dans l'ordre décroissant de leur volume moléculaire moyen. On voit que cette caractéristique est des plus élevées pour les huiles grasses et les place nettement au-dessus des huiles minérales de même viscosité. Pour les produits minéraux, ce classement se rapproche beaucoup de celui de l'onctuosité des

huiles reconnue par la pratique, et donne la raison de cet aphorisme des techniciens : « A viscosité égale, l'huile la plus onctueuse est celle qui a la plus faible densité. » Cela équivaut, en effet, à comparer les volumes moléculaires, car dans une famille homologue, on sait que la viscosité s'accroît parallèlement au poids moléculaire.

Nous nous sommes assurés que la valeur de $\frac{M}{DN}$ n'était pas accrue par des associations moléculaires; en effet, le coefficient de température K de l'énergie superficielle moléculaire, déterminé par la formule d'Eotvös, Ramsay et Shields, n'est jamais, pour les lubrifiants véritables, inférieur à la normale 2,12.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres du vanadium tri-, tétra- et pentavalent en solution sulfurique concentrée.* Note [1] de M. V. **Auger**, présentée par M. G. Urbain.

Les données actuelles sur la stabilité des oxydes du vanadium en solution sulfurique concentrée sont absolument contradictoires : MM. Cain et Hostetter [2] considèrent les solutions vanadiques comme pratiquement réduites par chauffage prolongé au point d'ébullition de SO^4H^2, tandis que M. W. Prandtl [3], tout en observant une réduction accompagnée de dégagement de O^2, ajoute que ce phénomène n'a lieu que dans une mesure très faible. Par contre, MM. Koppel et Behrendt [4] déclarent que le vanadium pentavalent seul est stable dans SO^4H^2 bouillant, et que tous les sulfates vanadeux, dans ces conditions, dégagent SO^2 et s'oxydent; ils ajoutent expressément que le gaz SO^2 ne réduit les solutions vanadiques en SO^4H^2 concentré, ni à chaud ni à froid.

Aucun de ces auteurs n'a fourni, à l'appui de ses dires, de résultats quantitatifs; cette Note est destinée à mettre la question au point, dans une certaine mesure.

Solution sulfurique d'acide vanadique. — La solution rouge orangé commence déjà à se décomposer avant que le point d'ébullition de SO^4H^2 ne soit atteint; il se dégage O^2 et la couleur passe assez rapidement au jaune.

---

(1) Séance du 25 juillet 1921.

(2) Cain et Hostetter, *Journ. ind. engin. chem.*, t. 4, 1912, p. 250.

(3) W. Prandtl, *Gmelin Kraut's Handbuch d. anorg. Chem.*, 2e série, t. 3, p. 87.

(4) Koppel et Behrendt, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 35, 1903, p. 154.

Après une ébullition de quelques heures, on atteint un équilibre avec les deux tiers du vanadium réduit à l'état tétravalent, si la solution contient une quantité de vanadium inférieure à 1 : 1000.

Il n'en est plus de même avec des solutions concentrées; dès que la réduction est un peu avancée, elles laissent déposer d'abord du sulfate acide de vanadyle, puis du $VOSO^4$, de sorte que, l'équilibre des constituants de la phase liquide étant rompu, la réduction se continue jusqu'à ce que la solution soit assez appauvrie en vanadium pour n'en plus contenir qu'environ 1 : 1000, dans tous les cas la réduction est incomplète et nous n'avons pu vérifier les résultats de Cain et Hostetter; comme ces chimistes opéraient sur 8mg de vanadium en présence de beaucoup de SO^4H^2, il est probable que des traces de produits organiques ou de SO^2, contenus dans cet acide, ont occasionné la réduction.

L'addition d'un oxydant tel que ClO^4H ne change rien au résultat; vers 180° cet acide est scindé en Cl^2 et O^2, et lorsque sa décomposition est totale, l'équilibre primitif se rétablit.

Le gaz SO^2 réduit lentement la solution vanadico-sulfurique; au bout de 2 heures d'ébullition, on atteint un équilibre correspondant à environ 94 pour 100 de vanadium tétravalent; aussi au bout de 2 jours d'ébullition, le vanadium a presque complètement disparu de la solution, par suite de la précipitation de $VOSO^4$.

Solution sulfurique hypovanadique. — On constate, dès que l'ébullition commence, un dégagement de SO^2 qui ne cesse que lorsque $\frac{1}{3}$ du vanadium est oxydé, de sorte que la solution contient les mêmes proportions de vanadium tétra et pentavalent que la solution vanadique précédente. Cet équilibre reste le même si l'on fait passer un courant de CO^2, et même un courant de O^2; ainsi donc cette oxydation se produit toujours aux dépens du SO^4H^2. L'addition de ClO^4H provoque une oxydation presque totale du vanadium, mais une ébullition prolongée ramène l'équilibre précédent.

Réduction énergique des solutions vanadiques, dans SO^4H^2 *bouillant.* — En présence de soufre, la réduction du vanadium pentavalent donne tout d'abord la solution bleue de sel d'hypovanadyle, puis elle se continue et fournit du sulfate vanadeux anhydre $V^2(SO^4)^3$ qui se dépose totalement en poudre jaune citron, de sorte que la solution se décolore et ne contient plus trace de V. Si l'on emploie une solution sulfurique de VO^3NH^4, le dépôt salin est formé de lamelles cristallines vert jaune également insolubles en SO^4H^2 et en H^2O, et qui à l'analyse répondent à la formule $V(SO^4)^2NH^4$.

Ce sel perd sa base par ébullition prolongée avec SO^4H^2 et se transforme en sulfate vanadeux anhydre. Ces réactions semblent susceptibles d'être utilisées pour la séparation du vanadium des éléments dont les sulfates sont solubles dans l'eau.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche de l'azote dans les composés organiques.* Note de M. **Constantin D. Zenghelis**, présentée par M. Georges Lemoine.

Dans une Note précédente (¹), j'ai indiqué un réactif très sensible pour l'identification de l'ammoniac; une solution concentrée de nitrate d'argent avec du formol qui, attaquée par des traces d'ammoniac gazeux, forme un miroir. Je me suis servi de ce réactif pour identifier l'azote dans les composés organiques.

Deux procédés sont généralement appliqués à cet effet : 1° celui de Lassaigne par la transformation de l'azote en cyanure et formation du bleu de Prusse; 2° la transformation de l'azote en ammoniaque par le chauffage du corps organique avec la chaux sodée.

Le premier procédé, beaucoup moins commode et rapide, est presque le seul dont on se sert aujourd'hui, parce que beaucoup de corps organiques, notamment ceux chez lesquels l'azote se trouve directement combiné à l'oxygène, ne laissent que très difficilement leur azote se dégager sous forme d'ammoniac. Je suis parvenu à remédier à cet inconvénient.

En ce qui concerne ce rôle de la chaux sodée, dans la transformation de l'azote en ammoniaque, la première explication qu'on a donné de ce procédé introduit par Faraday (1825) est que l'eau de l'hydrate alcalin décomposée par le carbone de la matière organique fournit l'hydrogène naissant qui s'unit à l'azote.

Quantin (²) admet que le rôle réel de la chaux sodée est de transformer l'azote, en présence du carbone, en cyanure de sodium; décomposé à son tour par l'eau dégagée par le chauffage de la chaux; ce cyanure forme de l'ammoniac. C'est cet azote que l'on trouve parfois à la fin combiné avec le carbone.

Je crois pourtant que l'essentiel dans la réaction consiste en ce que l'oxygène intramoléculaire de la substance organique se dépense surtout

(¹) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 153.

(²) Quantin, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. 50, 1888, p. 198.

à l'oxydation du carbone et pas de l'hydrogène, de façon qu'il reste assez d'hydrogène libre (naissant) pour se combiner directement à l'azote. La chaux sodée réalise très bien cette condition; éliminant le bioxyde de carbone aussitôt formé, elle déplace l'équilibre de l'oxydation du carbone et de l'hydrogène du corps organique par l'oxygène intramoléculaire dans le sens d'une formation continue de bioxyde de carbone.

D'ailleurs, l'eau provenant du chauffage de la chaux sodée contribue à la formation de l'ammoniac par l'attaque des cyanures qui peuvent se former.

Procédé proposé. — Pour augmenter autant que possible la proportion de l'azote transformée en ammoniac, même dans le cas où l'azote se trouve combiné avec l'oxygène, j'ajoute à la chaux sodée du cuivre en poudre préparé électrolytiquement. Le cuivre agit, d'une part, par l'hydrogène provenant de son oxydation par la vapeur d'eau dégagée de la chaux sodée et, d'autre part, par la décomposition des oxydes d'azote.

Des essais faits sur une longue série de composés contenant différents groupes azotés ont confirmé que, par l'addition du cuivre, la presque totalité de l'azote se transforme en ammoniac, même celui qui est combiné immédiatement avec l'oxygène.

Par l'addition du cuivre, j'ai évité encore un autre inconvénient provenant de l'attaque de notre réactif par l'hydrogène arsénié ou l'hydrogène sulfuré, qui pourraient se former dans quelques cas rares, avec des substances contenant de l'arsenic ou du soufre, leurs combinaisons hydrogénées dans ces cas étant totalement retenues par le cuivre, comme une série d'expériences me l'a démontré.

Pour la recherche de l'azote organique, on procède comme il suit :

Dans un creuset de porcelaine, on mélange une petite quantité de la substance organique avec le mélange chaux sodée-cuivre (deux parties de chaux sodée bien desséchée et une partie de cuivre, le tout finement divisé); on ajoute une couche de ce dernier mélange et l'on couvre le creuset par un verre de montre avec la surface convexe en bas, portant au milieu une goutte de notre réactif (formol, nitrate d'argent), tandis que sur la surface supérieure on met une goutte d'eau servant de réfrigérant.

On met alors le creuset sur un bain de sable, ou mieux sur une plaque de quartz déjà fortement chauffée et l'on soutient le chauffage par une très petite flamme. Après une ou deux minutes, des gouttelettes d'eau se condensent autour du réactif. On retire alors la flamme en la gardant un peu de côté. Bientôt une couronne argentée se forme autour du réactif qui se transforme bientôt en miroir, si la substance azotée n'est pas en quantité tout à fait minime.

Voici quelques chiffres représentant la limite de l'apparition nette de la réaction.

Substance essayée.	Limite appréciable de l'azote contenu (en grammes).
Caféine	0,000001
Brucine	0,000002
Sulfate de brucine	0,000003
Diphénylamine	0,000002
Acide thianilique	0,000001
Urée	0,000001
Benzidine	0,000001
Glycocolle	0,000001
Nitrophénol	0,00001
Acétoxime	0,00005
Nitrosonaphtol	0,00005
Acide picrique	0,00005
Paranitrophénol	0,00001
Caséine	0,000001
Blanc d'œuf	0,000001

Également très sensible fut la réaction avec : aniline, naphtylamine, sulfate de phénylhydrazine, diazipipérazine, leucine, nitrate d'éthyle, cyanure de sodium et de calcium, etc.

J'ai déterminé la sensibilité de la réaction en diluant des petites quantités pesées du composé organique dans une quantité convenable d'amidon exempt d'azote; je prenais chaque fois quelques centigrammes.

Quand il s'agit d'une substance distillant ou se décomposant à une température relativement basse, par exemple 100° à 150°, on prend un tube de verre long de 20^{cm} fermé d'un côté. Ce tube contient au côté fermé un peu de sucre, puis une petite couche du mélange chaux sodée-cuivre, puis le même mélange avec la substance azotée et à la fin une couche de quelques centimètres du mélange exempt de substances organiques. Le tube se ferme par un bouchon portant un petit tube de verre courbé à angle droit. Juste au-dessus de l'ouverture de ce tube est placé le verre de montre portant au-dessous la goutte du réactif. On chauffe le tube dans une position horizontale en commençant par le mélange qui ne contient pas de substances organiques. Après la fin du chauffage, on chauffe aussi le sucre dont les produits de décomposition chassent l'ammoniac formé, lequel attaque le réactif.

Ce procédé de recherche de l'azote organique par sa transformation en ammoniac présente des avantages sérieux sur le procédé en usage par la formation de cyanures et du bleu de Prusse.

1° Il est beaucoup plus simple et plus rapide et la réaction incomparablement plus sensible.

2° Il s'applique à toutes les substances organiques azotées.

3° Il n'exige que des quantités minimes de substances, tandis que par l'autre procédé il faut toujours de 10^{mg} à 20^{mg}.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur le dosage de l'eau dans les huiles pour transformateurs.* Note (1) de MM. **Étienne Rengade** et **Jean Clostre**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

Ayant eu à examiner de nombreux échantillons d'huiles pour transformateurs, nous avons été conduits à chercher un procédé de dosage des traces d'eau qui pouvaient y être contenues : on attache en effet une grande importance à la siccité parfaite de ces huiles, dont l'humidité abaisse rapidement les propriétés isolantes et la rigidité électrostatique. Aussi le Cahier des Charges de l'Union des Syndicats de l'Électricité exige-t-il qu'elles soient « pratiquement exemptes d'eau ». Mais les moyens de contrôle qu'il indique à ce sujet : absence de sifflement lors de l'introduction d'un fer rouge, absence de coloration du sulfate de cuivre anhydre, sont assez primitifs, et ne permettent aucune estimation quantitative. Il est vrai que parmi les nombreuses méthodes de dosage indiquées dans les ouvrages ou périodiques, nous n'en avons trouvé aucune donnant satisfaction dans le cas actuel : le procédé par distillation et mesure du volume d'eau entrainée, le plus souvent recommandé, n'est pas applicable pour de très petites teneurs; l'emploi du vide avec un tube absorbant à chlorure de calcium n'est pas meilleur; les procédés chimiques, action du sodium ou du carbure de calcium, sont également critiquables à plusieurs points de vue.

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en faisant traverser l'huile modérément chauffée par un courant d'air sec, et condensant ensuite la vapeur d'eau entraînée au moyen d'une réfrigération énergique.

Si l'huile et l'eau n'étaient rigoureusement pas miscibles, chacun des deux liquides garderait sa tension de vapeur propre, et l'on pourrait trouver une température convenable pour laquelle la tension de l'huile serait négligeable vis-à-vis de celle de la vapeur d'eau, qui serait pratiquement seule entraînée et condensée.

Mais l'eau, en petites proportions, est soluble dans l'huile, de sorte que sa tension de vapeur est abaissée, et d'autant plus que sa concentration devient plus faible; elle arrivera donc à être du même ordre que la tension de vapeur de l'huile, et même plus faible. On réalise donc par le barbotage d'air une distillation isothermique, la composition des vapeurs entraînées variant progressivement. Cependant, en raison de la différence de volatilité

(1) Séance du 25 juillet 1921.

et de nature chimique des deux liquides, on peut s'attendre à une séparation assez nette.

Après quelques tâtonnements, nous avons adopté le dispositif suivant :

L'huile à essayer (200^{cm^3}) est introduite dans un ballon à col court, fermé par un bouchon à trois trous, laissant passer un thermomètre et les tubes d'entrée et de sortie de l'air. Ce dernier se recourbe à angle aigu et s'adapte, par un petit bouchon de caoutchouc, à un tube condenseur constitué par une première branche inclinée se terminant par une partie en U qui plonge dans un vase de d'Arsonval. L'orifice du condenseur peut ainsi être amené à une très petite distance du bouchon du ballon, et le tout est maintenu à une température uniforme (80°) au moyen d'un bain d'huile entourant le ballon jusqu'au goulot, et se prolongeant par une caisse en carton d'amiante formant bain d'air et munie seulement des ouvertures nécessaires pour le passage des tubes et du thermomètre. On évite ainsi toute condensation de vapeurs avant le condenseur. Celui-ci est refroidi au moyen d'air liquide ou de neige carbonique. L'air, séché par SO^4H^2 et P^2O^5, est envoyé sous un débit constant de 20 litres à l'heure. Tous les quarts d'heure on remplace le réfrigérant par un autre semblable, et l'on détermine l'augmentation de poids de ces tubes.

Après pesée, on examine le liquide condensé : la présence d'eau se reconnaît, soit à sa prise en glace à 0°, par refroidissement du tube, soit en introduisant dans celui-ci du sulfate de cuivre anhydre, ou mieux de l'iodure double de plomb et de potassium, qui se colore immédiatement en jaune vif; l'huile se caractérise par son absence de congélation nette, et par son inflammation facile à l'extrémité d'une boucle en fil de platine.

Nous donnons ici le résultat de quelques essais sur différentes qualités d'huile :

Augmentation de poids (en milligrammes).

	1.	2.	3.	4.	5.
1er tube	20	15	23	122	105
2e »	2,5	4	2,5	90	8
3e »	2,5	3,5	3,5	75	4
4e »	2,5	4	–	70	2,5

Eau (pour 100).

Minimum	0,010	0,007	0,011	–	–
Valeur probable	0,011	0,009	0,013	–	–

Avec les échantillons 1, 2, 3, de qualités normales, le premier tube condensateur contient exclusivement de l'eau; le deuxième un mélange des deux liquides, mais sous un poids beaucoup plus faible; dans le troisième on relève encore des traces d'eau, tandis que dans le quatrième on ne peut plus en général caractériser que de l'huile. On a donc une teneur minimum

en eau en ne considérant que le premier tube, et une valeur plus probable en additionnant les deux premiers résultats, les traces d'eau de la suite étant compensées par l'huile du deuxième tube. On voit que ces quantités sont très faibles.

L'échantillon 4 nous a donné dès le début une quantité importante d'huile très volatile, qui continue à distiller dans les autres tubes. La méthode est en défaut, mais l'échantillon est complètement à rejeter pour l'usage par suite de sa volatilité et de son point d'inflammation.

Enfin avec l'échantillon 5, le liquide recueilli en abondance relative dans le premier tube n'était ni de l'eau, ni de l'huile : c'était de l'alcool, qui a été caractérisé par son inflammation facile, par son oxydation chromique et par la formation d'iodoforme. Si dans ce cas la méthode ne nous a pas permis de doser l'eau, elle nous a conduit à l'isolement et à la caractérisation d'une impureté inattendue, évidemment introduite accidentellement au cours des transvasements.

La même méthode pourrait s'adapter, pensons-nous, au dosage de l'eau dans les huiles de graissage ou dans des liquides analogues très peu volatils. Elle est d'autre part tout indiquée dans la fabrication comme procédé de dessiccation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des ϑ-dicétones acycliques.* Note de M. E.-E. Blaise, présentée par M. Haller.

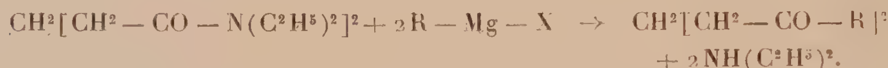
On sait que les recherches effectuées jusqu'ici, en vue d'obtenir les ϑ-dicétones acycliques, sont restées sans résultat. Comme suite à mes travaux antérieurs sur les dicétones, je me suis proposé d'entreprendre de nouveaux essais dans ce sens.

J'ai d'abord essayé de condenser le bromure de magnésium-éthyle avec le nitrile glutarique. La réaction s'effectue avec dégagement gazeux et ne donne qu'une très petite quantité de produit restant en solution dans l'éther, après addition d'eau et d'acide sulfurique étendu. Ce produit renferme deux corps. L'un, bouillant à 124°-125° sous 19^{mm}, et cristallisant en lamelles micacées fusibles à 58°, est la dicétone cherchée. L'autre cristallise dans l'eau en fines aiguilles, donne une semicarbozone et renferme de l'azote. Ces deux corps ne se forment qu'en quantité infime et les eaux mères d'où ils proviennent renferment la presque totalité du produit de la réaction. Ces eaux, additionnées d'ammoniaque et épuisées par l'alcool isobutylique, cèdent à ce solvant une masse résineuse rouge indistillable,

même dans le vide, mais qui, hydratée par l'acide chlorhydrique concentré, au bain-marie, fournit des produits basiques d'où l'on peut, notamment, séparer une base forte, cristallisant en aiguilles, fusibles vers 57°, et bouillant à 120°-125° sous 13^mm^-14^mm^.

Cette curieuse réaction mérite d'être complètement élucidée et j'ai appris, tout récemment, que M. Bruylants en avait commencé l'étude [1]. Toutefois, les résultats qu'il a obtenus paraissent tout à fait différents de ceux que j'indique ci-dessus.

L'action des dérivés organomagnésiens sur le nitrile glutarique ne donnant que des traces de δ-dicétones, j'ai condensé ces mêmes dérivés avec la bis-diéthylamide glutarique. Dans ce cas encore, la réaction est anormale, en ce sens qu'elle s'effectue avec dégagement gazeux assez abondant. Toutefois, on peut aisément isoler la dicétone cherchée, et le rendement atteint 25 à 30 pour 100 :

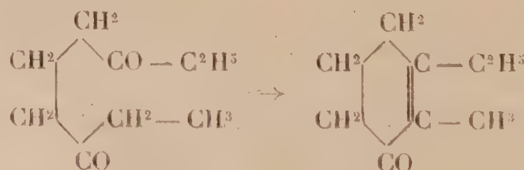


$$CH^2[CH^2-CO-N(C^2H^5)^2]^2+2R-Mg-X \rightarrow CH^2[CH^2-CO-R]^2 + 2NH(C^2H^5)^2.$$

Cette réaction constitue donc la première méthode de préparation des δ-dicétones acycliques.

Le dipropionylpropane cristallise dans l'éther de pétrole en lamelles micacées fusibles à 58° et bout à 124°-125° sous 19^mm^. Le dibutyrylpropane $CH^2[CH^2-CO-C^3H^7]^2$ présente le même aspect, fond à 55° et bout à 150°-154° sous 25^mm^. Ces corps se combinent très aisément à la semicarbazide et donnent des disemicarbazones. Celle qui dérive du dipropionylpropane fond à 195°-196° (fusion instantanée au bloc) et celle qui correspond au dibutyrylpropane fond à 173°, dans les mêmes conditions.

Les δ-dicétones acycliques sont donc stables à l'état libre et si l'on a, jusqu'ici, échoué dans les essais de préparation qui ont été tentés, c'est que leur transformation bien connue en cyclohexènones se produit avec une extrême facilité. L'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau transforme, en un quart d'heure, au bain-marie, le dipropionylpropane en méthyléthylcyclohexènone :



(1) *Bull. Acad. royale de Belgique*, 1921, p. 252-259.

La potasse aqueuse à 5 pour 100 détermine la même transformation, dans les mêmes conditions et, dans ce cas, si l'on prolonge le contact, il n'est même pas nécessaire de chauffer. L'ammoniaque aqueuse, à 100°, en tube scellé, provoque également une cyclisation totale. Enfin, avec l'acide oxalique, en solution aqueuse à 15 pour 100, à l'ébullition, la cyclisation se produit encore, bien que plus lentement.

La méthyléthylcyclohexènone constitue un liquide incolore, à odeur assez forte, bouillant à 105° sous 19^{mm}. Elle donne une semicarbazone peu soluble dans l'alcool, même bouillant, et qui cristallise en aiguilles fondant à 250° (fusion instantanée).

Je me propose de développer l'étude générale des δ-dicétones et, plus particulièrement, de faire porter mes recherches sur la transformation de ces dicétones en bases pyridiques.

Je signalerai enfin que l'action des dérivés organomagnésiens sur les diamides glutariques tétra-alcoylées donne, outre les δ-dicétones, des produits de nature faiblement basique dont je me propose de rechercher la constitution. C'est vraisemblablement à la formation de ces bases faibles, de nature cyclique, qu'est dû le dégagement gazeux qui se produit au cours de la condensation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés additionnelles de la double liaison céto-énolique.* Note de MM. **H. Gault**, et **R. Weick**, présentée par M. Haller.

Nous avons démontré dans deux Notes antérieures [1] l'existence de trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique dont nous avons établi la constitution par l'étude de leurs propriétés chimiques.

Nous exposons dans cette Note les résultats des recherches complémentaires auxquelles nous avons soumis celui des trois isomères qui se trouve être le plus accessible, c'est-à-dire la forme liquide β ($E_{15} = 149°$).

La fixation du brome sur cet éther s'effectue, comme nous l'avons indiqué, avec une facilité remarquable, et l'obtention d'un dérivé dibromé d'addition permet de vérifier l'existence dans la molécule d'une double liaison céto-énolique.

Nous avons cherché à réaliser d'autres réactions d'addition sur cette

---

(1) *Comptes rendus*, t. **170**, 1920, p. 1393, et t. **171**, 1920, p. 395.

double liaison et spécialement l'addition des hydracides, de l'ammoniac et des amines.

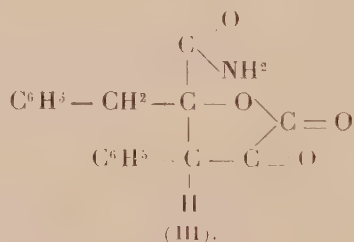
La fixation des hydracides aurait pu nous conduire soit à des monohalohydrines, soit, par éthérification énolique simultanée, à des dihalohydrines de glycols, mais, dans quelques conditions que nous nous soyons placés, nous n'avons pu constater l'addition ni d'acide chlorhydrique, ni d'acide bromhydrique.

Par contre, nous avons reconnu que ces acides se comportent comme de simples agents d'isomérisation et qu'ils déterminent dans tous les cas la transformation de l'éther liquide β en éther solide α.

L'acide iodhydrique donne lieu à une réaction d'hydrogénation intégrale sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir.

L'ammoniac donne lieu à des réactions assez complexes et différant suivant les conditions de l'expérience.

Lorsque l'on dirige dans l'éther β liquide non dilué un courant d'ammoniac à température ordinaire, le liquide se prend rapidement en masse. Le produit solide obtenu est peu soluble dans l'éther; il fond après recristallisation dans l'alcool à 229°, et, d'après l'étude que nous en avons faite, répond à la constitution de l'amide phénylbenzylbutyrolactone carbonique résultant de la cyclisation préalable de 2^{mol} d'éther phénylpyruvique :



Si, par contre, on fait passer le courant d'ammoniac gazeux non plus dans l'éther non dilué, mais bien dans sa solution éthérée maintenue à — 15°, les résultats obtenus sont nettement différents.

Il se forme tout d'abord et assez rapidement un précipité blanc volumineux, extrêmement instable et qui ne peut être isolé qu'à la température de — 15° (I). Si l'on continue à faire passer dans les mêmes conditions le courant d'ammoniac dans la solution éthérée provenant de l'essorage, le même précipité se reforme à nouveau. En répétant cette opération une troisième fois, on constate par contre qu'il se dépose un nouveau produit, totalement différent du précédent (II). Après essorage et élimination de l'ammoniac en excès, la solution filtrée abandonne un troisième produit cristallisé (III) et enfin une huile qui se prend rapidement en masse (IV).

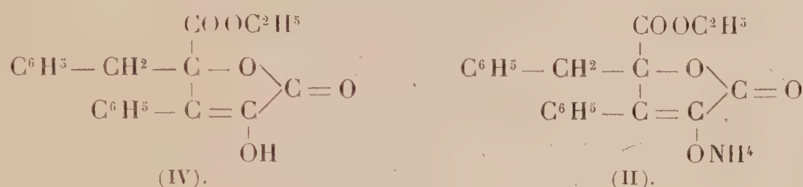
Le produit I n'est stable qu'à la température du mélange réfrigérant.

Sous l'influence de la moindre élévation de température, il perd de l'ammoniac en se liquéfiant.

En raison de l'instabilité même de ce composé, il ne nous a pas été possible de le soumettre à l'analyse. Nous reviendrons sur sa constitution.

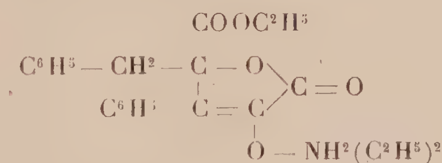
Les produits II, III et IV sont des produits de cyclisation bimoléculaires.

Le composé (IV) est l'éther phénylbenzylbutyrolactone carbonique (F. 140°); le composé (II) est le sel d'ammonium correspondant à la forme énolique de cet éther; le composé (III) est l'amide phénylbenzylbutyrolactone carbonique déjà caractérisée dans la réaction précédente :



Il est assez curieux de constater que l'éther lactonique jouit de propriétés acides et fournit un sel d'ammonium, alors que jusqu'à présent nous n'avons pu déterminer une réaction semblable avec l'amide. La nature du groupement extracyclique exerce donc une influence très nette sur la constitution et la réactivité chimique de la chaîne cyclique.

La diéthylamine donne lieu à une cyclisation analogue à celle que nous venons de signaler dans le cas de l'ammoniac. En opérant à température ordinaire en milieu éthéré, on obtient immédiatement le sel de diéthylamine de l'éther phénylbenzylbutyrolactone carbonique qui fond à 130°-135° en perdant de la diéthylamine et que l'acide chlorhydrique étendu transforme intégralement en éther lactonique correspondant :



En modifiant les conditions de l'expérience et en particulier en opérant à —15°, nous espérions obtenir les produits de fixation directe de la diéthylamine sur l'éther phénylpyruvique. Dans tous les cas, nous avons, au contraire, observé la lactonisation immédiate de l'éther.

Il résulte de ces essais que, sous l'action des hydracides et des bases ammoniacales, l'éther phénylpyruvique s'isomérise, s'hydrogène ou enfin

se lactonise : dans aucun de ces cas il n'a été possible d'observer avec certitude la formation d'un composé résultant d'une fixation directe sur la double liaison céto-énolique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de l'acide cyanique et de l'urée par oxydation des substances organiques : amides, nitriles et méthylcarbylamine* ([1]). Note de MM. **R. Fosse** et **G. Laude**, présentée par M. A. Haller.

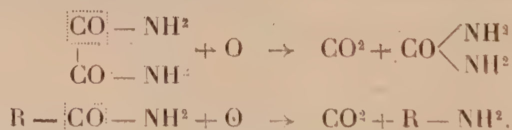
1° *Monoamides.* — Tandis que les acides monobasiques ne donnent, sous l'influence de l'oxydation permanganique, en milieu ammoniacal, que peu ou point d'acide cyanique et d'urée, les amides correspondantes produisent ces deux corps en quantité appréciable ou importante.

Après chauffage, avec NH^4Cl, des produits de l'oxydation, le rendement en urée, nul pour l'acide formique et NH^3, s'élève à 26 pour 100 dans le cas de la formiamide et de NH^3.

Dans les mêmes conditions, l'acétate d'ammonium ne forme l'urée qu'à l'état de traces, alors que l'acétamide en fournit 1 pour 100.

2° *Diamides.* — On sait que l'oxamide engendre la carbamide par l'action de l'oxyde mercurique à sec (Williamson, 1847) ([2]) ou du permanganate de potasse, de l'eau, de NH^3 et du sulfate d'ammonium (Hofmeister) ([3]).

Il en résulte que l'oxydation arrache à cette diamide un groupe CO, qui passe à l'état de CO^2, tandis que les radicaux résultant se soudent, comme dans la synthèse des amines de Hoffmann, aux dépens des amides :



$$\begin{matrix} CO-NH^2 \\ | \\ CO-NH^2 \end{matrix} + O \rightarrow CO^2 + CO\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$$

$$R-CO-NH^2 + O \rightarrow CO^2 + R-NH^2.$$

D'après Hofmeister, les restes moléculaires $-NH^2$ et $-CO-NH^2$ se formeraient aussi dans l'oxydation ammoniacale des substances organiques et représenteraient les termes transitoires, insaisissables, qui, en s'unissant, produisent l'urée.

([1]) R. Fosse, *Comptes rendus*, t. **168**, 1919, p. 320, 908, 1164; t. **169**, p. 91; t. **171**, 1920, p. 635, 722; t. **172**, 1921, p. 161; *Annales Institut Pasteur*, 1920, p. 715-762; *Bull. Soc. chim.*, 1921, p. 158-203. — R. Fosse et G. Laude, *Comptes rendus*, t. **172**, 1921, p. 684 et 1240.

([2]) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. 1, p. 404.

([3]) Hofmeister, *Archiv. F. exp. P. U. Ph.*, t. 37, 1898, p. 426.

La synthèse de ce corps aux dépens de l'oxamide devrait donc être schématisée :



$$\begin{array}{l}CO-NH^2\\ |\\ CO-NH^2\end{array}+2NH^3+2O=2-CO-NH^2+2-NH^2+2H^2O=2CO(NH^2)^2+2H^2O.$$

Ici encore, il est possible d'isoler le corps intermédiaire qui précède l'urée.

De même que c'est un dérivé *isocyanique* (éther), qui, dans la réaction de Hoffmann, engendre les amines, de même, c'est à l'acide *isocyanique* qu'il faut attribuer la formation de l'urée dans l'oxydation permanganique de l'oxamide, par voie humide.

Expérience I. — Après 15 heures environ d'abandon à la température ordinaire, d'un mélange d'oxamide, d'ammoniaque, d'eau et de MnO^4K pulvérisé, pris dans les proportions du Tableau, on détruit l'excès de permanganate au bain-marie. Le filtrat, sans urée avant chauffage avec NH^4Cl, en contient après ce traitement 4g,28 pour 100g d'oxamide.

La présence de cuivre dans le milieu oxydant *augmente le rendement en acide cyanique et urée*, ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de le signaler en d'autres circonstances.

Expérience II. — En opérant comme dans l'expérience précédente, mais en présence de poudre de cuivre, on trouve que les liqueurs d'oxydation, exemptes d'urée avant chauffage avec NH^4Cl, en renferment, après tautomérisation du cyanate d'ammonium, 7g,57, 9g,42 ou 12g,67 pour 100g d'oxamide.

Isolement et caractérisation de l'acide cyanique. — La liqueur d'oxydation, additionnée de NO^3Ag, reçoit, goutte à goutte, NO^3H dilué jusqu'à ce que, le précipité formé ne paraissant plus augmenter, la réaction devienne à peine alcaline au tournesol. On l'épuise par de l'eau bouillante.

Les cristaux, formés par refroidissement sur la paroi du cristallisoir, débarrassés du liquide, séchés dans le vase, donnent les réactions colorées caractéristiques : 1° du cobaltocyanate de potasse avec l'acétate de cobalt et KCl; 2° de l'oxyurée par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de $FeCl^3$.

La *malonamide* présente une aptitude remarquable à engendrer l'acide cyanique et l'urée. La liqueur d'oxydation donne, après chauffage avec NH^4Cl, 51g,6 pour 100 d'urée et 67g,1 pour 100, si l'oxydation a lieu en présence de Cu.

La *succinamide*, au contraire, même en présence de cuivre, ne conduit qu'à de faibles rendements : 1g,85 pour 100 d'urée, après chauffage avec NH^4Cl.

Substances.	Proportions des réactifs. Matière.	H^2O.	NH^3 concentré.	MnO^4K.	Volume total.	Volume dosé.	Xanthylurée pour ce volume : avant chauffage.	Xanthylurée pour ce volume : après chauffage avec NH^4Cl.	Urée par 100g ou cm³ : avant chauffage.	Urée par 100g ou cm³ : après chauffage avec NH^4Cl.	Réactions colorées avec précipité argentique recristallisé : du cobalto-cyanate.	Réactions colorées avec précipité argentique recristallisé : de l'oxyurée.
Monoamides.												
Formiamide et $SO^4(NH^4)^2$.	$0^{cm^3},1$	0	10 cm³	2 g	24 cm³	5 cm³	0	0,038 g	0	26 g		
Formiamide	$0^{cm^3},2$	0	10	1,6	25	2	trace	0,021	trace	18,75	+	+
Acétamide	$0^g,2$	0	10	2	25	5	0	0,0032	0	1,14		
Acétamide et Cu	$0^g,2$	0	10	2	25	2	0	0,0026	0	2,32		
Diamides.												
Oxamide	$0^g,1$	0	10	2	25	5	0	0,006	0	4,28		
Oxamide et Cu	$0^g,1$	0	10	2	25	2	0	0,0071	0	12,67	+	+
»	$0^g,5$	0	15	4	50	2	0	0,0106	0	7,57		
»	$0^g,5$	0	15	4	50	2	trace	0,0132	trace	9,42		
Malonamide	$0^g,1$	0	10	1,3	50	2	trace	0,0145	trace	51,78		
Malonamide et Cu	$0^g,02$	0	8	1	20	2	0	0,0094	0	67,14	+	+
Succinamide	$0^g,2$	0	15	1	20	5	0	0,0022	0	0,62		
Succinamide et Cu	$0^g,2$	0	15	1	20	5	trace	0,0065	trace	1,85		
Nitriles.												
Acétonitrile	$0^{cm^3},5$	0	10	2	50	2	0	0,0086	0	6,14		
Propionitrile et Cu	$0^{cm^3},5$	0	10	2	25	2	0,0005	0,0063	0,17	2,25	+	+
Benzonitrile et Cu	$0^{cm^3},1$	0	10	0,5	15	5	trace	0,0018	trace	0,77		
Benzylnitrile	$0^{cm^3},1$	0	10	1,7	50	2	trace	0,0117	trace	41,78	+	+
Carbylamine.												
Méthylcarbylamine	$0^g,1$	0	10	5	75	2	trace	0,009	trace	48,21	+	+

3° Comme les amides, les *nitriles*, homologues de l'acide cyanhydrique, produisent plus facilement la carbimide et la carbamide que les acides.

4° La *méthylcarbylamine* forme ces deux corps en quantités considérables : le rendement en urée, voisin de zéro dans la liqueur d'oxydation non chauffée, s'élève à 48g,2 pour 100 après chauffage avec NH^4Cl.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de l'amylopectine par éthérification phosphorique des érythroamyloses.* Note de M. **Samec** et Mlle **Anka Mayer**, présentée par M. L. Maquenne.

La théorie, récemment établie par l'un de nous [1], que l'amylopectine est l'éther phosphorique d'un hydrate de carbone, avait besoin d'une vérification synthétique.

Dès que nous avons réussi à séparer complètement l'amylopectine des amyloses [2] et à isoler les hydrates de carbone (*érythroamyloses*) qui apparaissent par hydrolyse des amyloses, nous nous sommes efforcés d'introduire de l'acide phosphorique par voie d'éthérification dans la molécule de ces hydrates de carbone; le point le plus délicat était d'éviter, pendant l'éthérification, toute désagrégation moléculaire des érythroamyloses employées.

La synthèse désirée a été réalisée par la méthode de C. Neuberg [3]. On obtient une matière blanche, floconneuse, insoluble encore dans l'eau à 100°, mais qui se dissout en quelques minutes dans l'eau à 120°. La suspension aqueuse des érythroamyloses phosphatées se colore en brun violacé par l'iode. En raison de nos expériences sur l'amidon, nous sommes portés à croire que la nouvelle matière est un amylophosphate de calcium, ce métal saturant quelques hydroxyles alcooliques. Le sel perd ses cations à l'électrodialyse; la suspension y devient translucide et dépose sur la membrane anodique une gelée extrêmement visqueuse, qui descend au fond de la cuvette en glissant le long de la membrane.

La conductibilité électrique du sol à 0,16 pour 100 est égale à $0,63.10^{-5}$; celle de la gelée, pour une concentration de 0,98 pour 100, à $11,68.10^{-5}$. Par l'iode, la gelée se colore en brun violacé.

Une vue d'ensemble des propriétés de l'amylopectine, des érythroamy-

---

(1) *Kolloïdchem. Beihefte*, t. 5, 1913, p. 141.

(2) *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1079.

(3) *Bioch. Zeitsch.*, t. 100, 1919, p. 3.

loses et de leurs éthers phosphoriques artificiels est donnée dans le Tableau suivant :

	Amylopectine.	Érythroamyloses.	Érythroamyloses phosphatées.
Conduct. électrique à 2 pour 100..	$8,2.10^{-5}$	$0,82.10^{-5}$	$23,3.10^{-5}$
Viscosité à 1 pour 100............	14,96	1,24	17,70
Grandeur moléculaire.............	140 000	150 000	75 000
P^2O^5 pour 100...................	0,175	0	2,19

Les propriétés de l'amylophosphate de calcium et de l'acide amylophosphorique que nous avons reconnues nous semblent démontrer que la nouvelle substance est une amylopectine.

Par la variation des matières de départ, de la quantité introduite de $POCl^3$ et des conditions de l'expérience, on peut obtenir d'autres dérivés contenant aussi de l'acide phosphorique; les propriétés dépendent du pourcentage en P^2O^5, de la grandeur moléculaire moyenne et de la nature des cations.

Ainsi paraît-il que le problème de changer les qualités des amidons est résolu, au moins en partie.

GÉOLOGIE. — *Le Moyen Atlas marocain*. Note (¹) de M. J. **Savornin**, transmise par M. Ch. Depéret.

Les cartes hypsométriques du Maroc font apparaître, entre la large dépression de Rabat-Taza et les vallées diamétralement opposées de l'Abid et de la Mlouya, un système de reliefs que l'on a coutume de désigner du nom de *Moyen Atlas*. Ces reliefs sont faibles, mais tourmentés, dans la partie ouest (pays Zaïan); ils deviennent maxima dans l'Est (Beni Ouaraïn). En réalité, dans la majeure partie de son étendue (Beni M'tir, Mrabtine, Beni M'guild, Aït Youssi), ce système apparemment montagneux est un pays tabulaire ressemblant aux Causses français.

On y trouve des calcaires jurassiques (Lias à Bathonien), débutant, en affleurements, par une falaise qui ferme l'horizon méridional de Meknès et de Fès. Des échancrures s'y manifestent, dont la plus importante est à Sefrou. En revanche, le pays calcaire, sous les transgressions néogènes, pousse des promontoires au Nord : gorges de l'oued Beth en aval de Bataille, gorges du

(¹) Séance du 25 juillet 1921.

Sebou et piton de Dar Kaïd Omar. Ce sont autant de jalons vers les affleurements de même âge, plissés, du nord de Meknès et de Fès.

Le Moyen Atlas est un immense plan incliné s'élevant doucement, du Nord au Sud, de 1000^m à 2500^m (largeur : 80^{km}); de l'Ouest à l'Est, de 1200^m à 3500^m (longueur : environ 300^{km}). Le plateau se ride faiblement à sa lisière nord, en plis avortés faillés, par exemple près El Hadjeb. Les plissements s'affirment dans sa moitié méridionale, à partir de Timhadit. Mais le régime tectonique consiste toujours en de simples ondulations de la table jurassique. L'unité structurale est d'ailleurs affirmée par l'uniforme répartition des volcans néogènes : depuis l'*Outigui* près El Hadjeb (coulées basaltiques s'approchant à 20^{km} de Meknès et 15^{km} de Fès), jusqu'à l'*Am Laraïs*, près Tamayoust (dont les coulées ont envahi la Haute Mlouya), en passant par les innombrables cratères d'Azerou et Timhadit, dont les magmas fluides ont digéré une partie du plateau et se sont répandus dans toutes ses dépressions.

Les rides sont à peine discernables à l'Ouest, où le Jurassique forme des corniches subhorizontales, fréquemment avec Permien laguno-continental [1] presque concordant à la base, sur le Paléozoïque très plissé. C'est le cas au sud d'Agouraï, à Ito, à la corniche du Bou Draa dominant Azerou, aux corniches dominant les postes de Aïn Leuh, El Hammam, Mrirt, Taka-Ichiane, Oued Amassine, et au plateau de Medjiouchène. Des témoins isolés en sont détachés par érosion : les *Garas* de Mrirt et de Taka Ichiane, la *Table des Zaïan* (dj. Bou Haïati) et l'*Akellal*. C'est probablement aussi le cas des plateaux de *Tselt* et de *Ment*, récemment reconnus par le capitaine Guillaume du bureau de renseignements d'Oued Amassine et qui seraient les témoins les plus occidentaux du Jurassique tabulaire sur le massif Zaïan.

Puis, les rides naissent insensiblement, pour s'accentuer à l'Est : dôme du Kandar près Sefrou, ondulations à l'est d'Ifrane, anticlinaux à peine dissymétriques, mais généralement faillés, du sud de Timhadit. Elles ne laissent que très faiblement apparaître le substratum direct permien : au Tizit n'Lâfit (piste de Bekrit) et à Lalla Mimouna (E. d'Arbalou Larbi).

Déjà le Kandar, toutefois, laisse voir le Paléozoïque plus profond par surélévation d'axe. Plus à l'Est, enfin, ce dernier régime est la règle ; massif des Riata dominant Taza et Moussa-Bou Iblane un peu plus au Sud.

Et c'est tout. C'est d'ailleurs là le régime de la gada de Debdou et du plateau de Tlemcen-Saïda, qui sont les pays tabulaires-types de la Berbérie.

---

(1) Le Permien est à l'état de conglomérats fluviatiles par places, de grès fins et argiles rouges gypso-salifères ailleurs. Il est souvent remplacé par des tufs basaltiques interstratifiés dans sa masse, ou par les diabases et mélaphyres dont L. Gentil a donné une excellente description pour les environs d'Ito (voir *Bull. Soc. géol. de France*, 4e série, t. 16, p. 206-207). Le gypse est exploité à Oued Amassine (petits amas localisés); le sel gemme chez les Mrabtine : à Afoud el R'ir, Baourine, Ouiouane (à 4^{km}, dans trois directions, des sources vauclusiennes fournissant la majeure partie du débit du haut Oum er Rebia).

On peut donc affirmer que *le Moyen Atlas n'est point une chaîne tectonique individualisée.*

Il n'en constitue pas moins un relief imposant, surtout vu de la Moyenne Mlouya, qu'il domine de 3000^{m}.

Il a aussi une histoire orogénique intéressante, dont les épisodes principaux sont marqués par des témoins de Crétacé et d'Éocène au cœur du plateau jurassique.

Le Crétacé (*Cénomanien* et *Sénonien* incomplets) est localisé dans le léger synclinal compris entre les rides du Tisdadine-Hayane et du Bou Lagraïb-Saa. Il déborde au Nord, dans les corniches d'El Koubbat et jusqu'à l'ancien Camp Leduc, où il est en contact de falaise avec le Jurassique inférieur faillé du Hayane. L'*Eocène moyen* (calcaires à gastropodes, avec silex calcédonieux typiques), dans la plaine de Bou Anguer, remplit la cuvette plate crétacée, prolongeant le synclinal du Tadla, et déborde son flanc nord, pour arriver presque directement sur le Jurassique inférieur de Foum Kreneg. Je n'ai pu m'assurer s'il est conservé aux gradins supérieurs d'El Koubbat; mais je l'ai vu à Timhadit formant le socle du volcan de ce poste. Il y est extrêmement riche en fossiles rappelant les faunes du Bassin de Paris (*Turritelles*, *Fusidés*, *Naticidés*, et autres gastropodes; *Cardium*, *Lucina* et autres pelecypodes; *Echinanthus* et autres échinides; pinces de *Calianassa*, etc.) Il forme aussi toute la fausse berge calcaire du Guigou (piste d'Almis). Il s'applique contre le Tisdadine faillé, exactement comme le Crétacé d'El Koubbat contre la faille du Hayane. En outre, un conglomérat littoral, localisé dans une crique des calcaires jurassiques, passe latéralement aux calcaires fossilifères lutétiens dans la petite vallée de El Mridjat (4^{km} E. de Timhadit). L'état de fraîcheur de cet appareil littoral démontre, à l'évidence, que depuis l'Éocène moyen, sauf quelques jeux de failles, le Moyen Atlas n'a plus été sensiblement plissé.

C'est donc une chaîne pyrénéenne avortée. Seuls, les *phénomènes épeirogéniques* lui ont donné son relief. Il ne se distingue pas tectoniquement des plateaux crétacés de Boujad et Settat, ni du plateau Eocène des Oulad Delim.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la notion de période dans l'étude des noyaux de variations de pression.* Note (¹) de M. **Ph. Wehrlé**, présentée par M. R. Bourgeois.

I. Existence de la périodicité. — Si l'on ne considère que les gros noyaux de variations de pression, c'est-à-dire si l'on s'en tient à l'examen des cartes

(¹) Séance du 25 juillet 1921.

d'égales variations en 24 heures, il semble que l'on ait affaire à des phénomènes exceptionnels; on peut tout au plus dire qu'un fort noyau de baisse est presque toujours immédiatement suivi d'un noyau de hausse du même ordre de grandeur. Hors ces passages accidentels, la périodicité de succession des baisses et des hausses apparaît mal sur les cartes de variations en 24 heures. Mais, si l'on suit les variations sur des cartes à plus faible intervalle (12 ou 6 heures) et si l'on tient compte des noyaux atténués et des zones de « faiblesse », la notion de périodicité s'impose. Un déroulement continu apparaît, une houle « périodique » de noyaux alternativement positifs et négatifs, dont l'amplitude seule varie beaucoup.

Nous appelons *période* le double de l'espace de temps qui sépare le passage dans une même région de deux noyaux consécutifs de signes contraires; il est bien évident que cette notion n'a de sens que suffisamment près de l'axe de marche du noyau et non en bordure du courant de variations.

MM. Delcambre et Schereschewsky ont déjà signalé (1) que les noyaux de variations se déplaçaient comme s'ils étaient portés par les courants en altitude; or, ces courants ont une persistance notable. Ils constituent ce que nous appelons un *régime*, dont la durée est parfois de plusieurs semaines, au moins de plusieurs jours. Les noyaux qui circulent dans ce courant bien établi ont des caractères communs, de sorte que le régime peut aussi être caractérisé par la série correspondante de ses noyaux. En particulier, *la période des noyaux change peu au cours d'un même régime; en tout cas elle ne change que progressivement* (2).

II. Application de la notion de période :

A. *Étude des variations sur le continent.* — Si l'intervalle dans lequel on calcule la variation est voisin de la période de l'onde de variations, en un point et dans cet intervalle, la variation résultante est presque nulle. La carte porte alors ce que nous appelons un « faux noyau », dont la profondeur est plus ou moins faible et donne une idée fausse de l'amplitude *réelle* de l'onde. Inversement, si l'intervalle est trop petit par rapport à la période, la variation perturbatrice, trop faible dans cet intervalle, peut être masquée par la variation diurne ou les causes accidentelles. En résumé, *quand l'intervalle est trop grand, de l'ordre de la période, les variations s'effacent; quand il*

(1) *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1673.

(2) Exemples : 1° cas du 8 au 13 janvier 1921; régime d'Ouest; demi-période voisine de 24 heures; 2° cas du 21 au 31 décembre 1920; régime d'Ouest; demi-période voisine de 18 heures.

est trop petit, elles ne se « centrent » pas. L'intervalle qui dessine le mieux le noyau, parce qu'il conserve intégralement l'amplitude de l'onde, serait égal à la demi-période. *Il y a un intervalle optimum, le plus voisin de la demi-période.*

Cette liaison entre la période de l'onde et un intervalle privilégié pour le calcul des variations apparaît clairement sur les cartes : 1° dans la majorité des cas, les cartes de variations en N heures s'« inversent » en N heures. L'explication est immédiate : une carte de variations dans l'intervalle N ne peut mettre en valeur qu'une onde de demi-période voisine de N ; 2° sur les cartes à faible intervalle, les zones de hausse ou de baisse forment des noyaux de diamètre relativement petit; sur les cartes en 48 heures les hausses et baisses constituent généralement des « domaines » très étendus. Même explication que ci-dessus en observant que la demi-longueur d'onde (diamètre des noyaux) est grossièrement proportionnelle à la période, parce que la vitesse des noyaux reste toujours du même ordre de grandeur (30-70 km : heure).

Les valeurs extrêmes de la période sont assez éloignées. Dans le cas des chapelets de petits noyaux circulant autour de centres d'action négatifs, la demi-période peut être très courte, de l'ordre de 6 heures (cas fréquent sur les Iles Britanniques et la moitié nord de la France). Au contraire, dans les situations orageuses, et, plus généralement, dans les situations à gradient faible, la période peut atteindre plusieurs jours (cas fréquent en Méditerranée). *L'intervalle optimum pourra donc varier de quelques heures à 48 heures.*

On voit que la « gamme » très complète d'intervalles utilisée dans la méthode « des variations » ne sert pas seulement à définir le mouvement des noyaux et leur évolution en profondeur, elle est indispensable à la mise en évidence *même de ces noyaux.*

Si la période restait rigoureusement constante, ces faux noyaux se conserveraient et se déplaceraient régulièrement; ils pourraient donc être utilisés pour la prévision barométrique. Pratiquement, il n'en est rien. En effet : 1° la période ne restant pas tout à fait constante, *les faux noyaux sont instables.* Ceci est d'autant plus vrai qu'un noyau en 24 heures porte le poids d'un long passé; extrapoler en l'utilisant c'est supposer la persistance pendant 48 heures des éléments de l'onde, ce qui est beaucoup trop quand cet intervalle comprend plusieurs périodes. *On a intérêt à utiliser, pour la prévision, l'intervalle minimum où les noyaux sont suffisamment profonds et centrés,* car on réduit ainsi l'espace de temps où l'on suppose constants les éléments de l'onde; 2° la valeur d'un faux noyau, dispropor-

tionnée à l'amplitude réelle de l'onde, est impropre à être comparée à celle des noyaux correspondants à plus petit intervalle, pour déterminer, suivant la méthode de MM. Delcambre et Schereschewsky, le sens dans lequel évolue l'amplitude de l'onde.

Enfin et surtout, les faux noyaux masquent certaines variations courtes mais assez fortes, auxquelles sont souvent associés de très importants systèmes nuageux. *De toutes façons, l'emploi d'un intervalle trop grand par rapport à la demi-période doit donc être proscrit.*

B. *Apparition de noyaux venant de l'Atlantique.* — La prévision barométrique ne comporte pas seulement l'étude de l'évolution de noyaux déjà identifiés sur le continent. En Europe occidentale, dans le cas si fréquent d'un régime à composante Ouest, on est exposé à de graves surprises causées par les noyaux qui viennent de l'Atlantique et dont on ignore tout, puisque l'envoi des observations par les navires en mer n'est pas encore organisé. *Grâce à la notion de période d'un régime* (voir § I) *on peut, dans une certaine mesure, imaginer à quel moment la hausse ou la baisse nouvelle abordera l'ouest du continent.* Les mécomptes sont rares, la période changeant peu au cours d'un même régime ou ne changeant que progressivement. Il est difficile de chiffrer cette variation, l'amplitude de l'onde étant beaucoup moins stable que sa période.

Mais il est déjà du plus haut intérêt de prévoir ce changement de sens de la variation, qui amène d'ordinaire le mauvais temps dans un cas, les éclaircies dans l'autre. *A l'heure actuelle, la notion de période d'un régime, que nous vérifions par l'expérience quotidienne de la prévision à l'Office national météorologique, est la seule qui permette d'éclaircir un peu le grand mystère de l'Atlantique.*

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de* Cycadophytes *dans le gisement wealdien de Féron (Nord).* Note (¹) de M. **Alfred Carpentier**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Depuis la publication de notre première Note (²) sur la flore des argiles wealdiennes de Féron (Nord), nous avons recueilli d'intéressants documents sur les *Cycadophytes*, dont les feuilles ou frondes sont assez abondantes à certain niveau.

Aux *Nilssoniales*, terme que nous prenons dans l'acception que lui

(¹) Séance du 25 juillet 1921.
(²) Cf. *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1428.

donnent M. H. Hamshaw Thomas et Miss N. Bancroft (¹), se rapportent des frondes de *Nilssonia* qui se trouvent à l'état de fragments mesurant de 5cm à 7cm, rarement plus. Le limbe a parfois une tendance à se découper en segments rectangulaires, comme c'est le cas pour le *N. Schaumburgensis* (Dunk. sp.) Seward, du *Wealdien* d'Allemagne. Mais généralement il est entier, large de 10mm à 13mm; la nervure médiane est très forte et proéminente à la face inférieure; les nervures latérales sont nettement marquées, simples, serrées (on peut en compter jusqu'à trente par centimètre). L'examen des cuticules, parfois bien conservées, révèle l'existence de cellules épidermiques allongées, plus ou moins rectangulaires, à membranes rectilignes; la face inférieure offre sous les nervures des cellules épidermiques allongées (46μ,8) et entre les nervures des cellules isodiamétriques, subarrondies (25μ,3), de même que le limbe des divers *Nilssonia* étudiés par les auteurs précités (²). C'est du type *N. orientalis* Heer que nos empreintes paraissent se rapprocher davantage.

Les *Bennettitales* sont représentées par les genres *Tœniopteris* et *Ptilophyllum*.

Le limbe du *Tœniopteris*, qui se rattache au type *T. vittata* Brongniart, est plus large que celui des *Nilssonia* de Féron; il mesure 24mm de largeur, les nervures latérales sont fines et se bifurquent vers la base. L'étude de lambeaux de cuticules confirme la détermination : les cellules de l'épiderme inférieur ont des membranes à contour très sinueux et mesurent 70μ à 90μ de longueur sur 50μ à 60μ de largeur; les stomates possèdent deux grandes cellules annexes et ressemblent tout à fait à ceux du *T. vittata* (³).

Quelques fragments de feuilles allongées (longueur visible 53mm, largeur 5mm), finement striés dans le sens de leur longueur, montrent des cellules épidermiques à membranes très sinueuses et très papilleuses, du type *Ptilophyllum* (⁴).

En résumé les *Cycadophytes* sont représentés par trois genres dans la flore de Féron-Glageon. Les espèces *Nilssonia orientalis* et *Tœniopteris vittata* ont une aire très vaste de distribution et on les trouve dans le Jurassique et l'Infracrétacé. On constate une fois de plus ce fait, si souvent mis en relief

(¹) H. Hamshaw Thomas and Nellie Bancroft, *On the cuticles of some recent and fossil cycadean fronds* (*The Transactions of the Linnean Society of London*, 2e série, *Bot.*, vol. 8, Part 5, 1913, p. 190 et suiv.). — A. C. Seward, *Fossil plants*, vol. 3, 1917, p. 111.

(²) Hamshaw Thomas and N. Bancroft, *op. cit.*, p. 192, 193; pl. 20, fig. 9, 10, 11.

(³) Id., *ibid.*, p. 189; pl. 20, fig. 5, 6.

(⁴) Id., *ibid.*, pl. 20, fig. 2, 4.

par M. Seward, de la continuité de la flore jurassique et de la flore wealdienne ([1]).

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les hybrides du Lin* (Linum usitatissimum *L.*). Note de M. L. Blaringhem, présentée par M. L. Guignard.

Les Lins cultivés pour la graine sont beaucoup plus homogènes que les Lins cultivés pour la fibre et dégénèrent peu ([2]). Dans une étude de la génétique du Lin, il importe de mettre en évidence la stabilité des premiers pour mieux interpréter les irrégularités et la dégénérescence des seconds. J'ai eu la bonne fortune d'obtenir une lignée de *Lin à graines blanches*, bien caractérisée par ses *graines* de couleur *ivoire* et par ses fruits *à septa non ciliés;* très féconde, très homogène, elle constitue un réactif précieux pour analyser les qualités héréditaires des autres Lins. J'expose ici l'épreuve faite d'un *Lin du Maroc*, que je supposais homogène et qui, après croisement avec le Lin à graines blanches, se comporte comme un groupe hétérogène porteur de caractères dominants.

Les deux sortes se distinguent par tous leurs caractères saillants :

Graines blanches.	*Maroc.*
Plante grêle, ramifiée dès la base, petite (25^{cm}).	Forte, tige simple, haute (40^{cm}).
Fleurs bleu clair, petites (12^{mm})...	Bleues, grandes (25^{mm}).
Fruits petits, comprimés, à septa non ciliés....	Gros, surélevés, à septa ciliés.
Graines petites (2^{mm}-3^{mm}), effilées, blanches...	Grosses (5^{mm}-6^{mm}), ovales, brunes.

Les croisements sont difficiles; des 5 fleurs castrées de chaque hampe les plus jeunes avortent toujours; une ou deux nouent, mais sont souvent vides. Sur 12 plantes mères de 1919, 5 *Maroc* (P_1 à P_5) ont donné respectivement 6, 7, 5, 2 et 3 graines; 1 *Graine blanche* (P_6) sur 6, 4 graines. La combinaison *Graine blanche* × *Maroc* est plus difficile que la réciproque, comme j'ai pu m'en assurer de nouveau en 1920 et 1921; les deux sortes se comportent, à ce point de vue, comme des spéciëités distinctes (Naudin).

En *première génération*, les caractères *Maroc* dominent. Les plantes à ascendant maternel *Maroc* sont identiques, hautes (40^{cm}), ramifiées à la base, donnant des fleurs bleu clair (15^{mm}-20^{mm}), puis des fruits ovales, moyens, à septa ciliés; les graines sont rares, en parties ridées et germent

([1]) A.-C. Seward, *Contribution to our knowledge of Wealden floras* (*Quart. Journ. Geol. Soc. London*, vol. 69, 1913, p. 112).

([2]) L. Blaringhem, *Sur le pollen du Lin* (*Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1603).

mal; P_2, qui a donné 7 graines, est encore la plus fertile en F_1 avec 125 bonnes graines; P_4, qui a donné 2 graines, rapporte en F_1 52 graines dont la moitié ne germe pas. La combinaison P_6 (*Graines blanches* × *Maroc*) donne en F_1 deux plantes basses (22^{cm} et 31^{cm}), très ramifiées tout le long de la tige et cette particularité persiste en F_2.

L'examen de la *seconde génération* (1921) confirme l'hypothèse que la sorte *Marcc* est hétérogène; le Tableau suivant réunit quelques résultats des disjonctions :

F_2. Lignée.	Plantes à graines blanches.	Plantes à graines grises.	Plantes à graines brunes.	Fruits à septa non ciliés.	Fruits à septa ciliés.
P_1	3	13	14	12	18
P_2	20	42	12	17	57
P_3	20	27	14	13	48
P_4	3	21	5	6	23
P_5	8	17	9	12	22
P_6	3	21	35	4	55

La sommation des chiffres par colonnes ne conduit pas à des proportions mendéliennes. Au lieu d'imaginer des combinaisons de facteurs multiples, je laisse de côté, comme *critiques*, les lignées P_1, P_4 et P_6, et ne tiens compte que des résultats fournis par P_2, P_3 et P_5. Ensemble, elles donnent 121 plantes à graines colorées contre 48 plantes à graines blanches, soit 3 brun pour 1 blanc; les déviations individuelles, encore fortes, sont de l'ordre des déviations observées par Tine Tammes [1] après croisements entre variétés de Lins à fleurs blanches avec le type à fleurs bleues; comme cet auteur, j'admets qu'elles sont dues à l'avortement partiel des graines, fait constant et très marqué chez les Lins.

Or, limitée aux trois lignées en question, la vérification se poursuit pour le second couple de caractères avec 127 plantes à septa ciliés contre 42 à septa nus (proportion 3 : 1). Et de même que pour la couleur des graines, les irrégularités des disjonctions de P_1, P_4 et P_6 nous confirment que ces lignées, dites *hétérozygotes* par certains généticistes, offrent une hérédité complexe des caractères franchement discontinus.

Il résulte de ces données : 1° que *la couleur brune du Lin Maroc domine la couleur blanche* du Lin à graines blanches; 2° que *les septa ciliés des fruits dominent les septa nus*. Mais j'en déduis une autre conséquence importante : Dans la sorte *Maroc*, en apparence fort homogène, certaines lignées se comportent dans les croisements avec une sorte réactif étroitement définie comme porteurs de caractères mendéliens simples; d'autres, comme porteurs

(1) *Die Erklärung einer scheinbaren Ausnahme der Mendel Spaltungsregel* (*Rec. Tr. botan. néerlandais*, t. 11, 1914, p. 60).

de caractères complexes. *Le croisement avec une sorte réactif choisie permet donc de séparer les lignées régulières* dans un ensemble où tout paraît confondu et identique. Cette méthode, combinée avec celle du choix des lignées à pollen régulier, fournit les bases de la technique que j'ai adoptée pour la sélection des Lins.

BOTANIQUE. — *Observations cytologiques sur le bourgeon d'*Elodea canadensis. Note de M. **A. Guilliermond**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nos récentes recherches (1) sur le mode de formation des chloroplastes d'*Elodea canadensis* nous ont fourni l'occasion de faire d'intéressantes observations sur les caractères et l'évolution des divers éléments figurés du cytoplasme que nous croyons utile de résumer au moment où cette question vient d'être encore discutée.

Les cellules du point végétatif de la tige, ainsi que des plus jeunes ébauches foliaires, apparaissent dépourvues de chlorophylle, et ne permettent de distinguer sur le vivant, en dehors de leur gros noyau, qu'un certain nombre de petits grains lipoïdes, très réfringents, réduisant l'acide osmique et correspondant aux microsomes de Dangeard (sphérome). Au contraire, dans les ébauches foliaires un peu plus développées, il est possible d'apercevoir, à côté des microsomes, des chondriocontes peu réfringents. Dans les ébauches un peu plus âgées, ceux-ci verdissent et deviennent de ce fait beaucoup plus distincts. En observant les feuilles de plus en plus développées, on peut suivre tous les stades de transformation des chondriocontes en gros chloroplastes arrondis. Ce sont ces chondriocontes, aux dépens desquels s'édifient les chloroplastes, ainsi que les chloroplastes eux-mêmes qui ont été groupés par Dangeard sous le nom de *plastidome*. Mais il y a, en dehors de ces organites, d'autres éléments que n'a pas vu Dangeard et qui présentent également les caractères des mitochondries : ceux-ci sont très visibles dans les cellules tout à fait différenciées : le cytoplasme devient plus transparent et permet d'observer avec une grande netteté, en dehors des chloroplastes et des microsomes, un assez grand nombre de mitochondries en forme de chondriocontes typiques, de grains et surtout de bâtonnets, très faciles à distinguer par leur faible réfringence des microsomes dont le nombre paraît diminuer.

L'observation du point végétatif de la tige et des plus jeunes ébauches foliaires à l'aide de colorants vitaux (rouge neutre, bleu de crésyl) permet de mettre en évidence dans ces cellules l'appareil vacuolaire et de suivre

(1) *Comptes rendus Société de Biologie*, juillet 1921.

son évolution. Il apparaît dans les cellules les plus jeunes sous forme d'un certain nombre de petites vacuoles rondes dont le contenu fixe tout entier les colorants vitaux ou se précipite sous forme de petits corpuscules vivement colorés. Celles-ci ensuite grossissent et se fusionnent pour ne former dans les cellules adultes qu'une énorme vacuole dont le contenu renferme toujours des précipités vivement colorés. Cet appareil vacuolaire correspond au vacuome de Dangeard, et la substance qu'il renferme a été assimilée par le même auteur à la métachromatine des champignons. Dès leurs stades les plus jeunes, les petites vacuoles sont plus grosses que les mitochondries dont elles ne partagent ni les caractères morphologiques, ni les caractères microchimiques. L'évolution de l'appareil vacuolaire est conforme aux descriptions qu'en a donné Dangeard. Toutefois, la substance contenue dans les vacuoles ne saurait être assimilée au produit si fréquent dans les champignons et les bactéries que nous avons pour la première fois caractérisé (volutine de A. Meyer) et pour lequel nous avons proposé le terme de *métachromatine*. Il n'en a aucun des caractères microchimiques.

L'observation de ces mêmes cellules sur coupes traitées par les méthodes mitochondriales permet de préciser l'évolution du chondriome et la nature des divers éléments figurés du cytoplasme. La méthode de Regaud met en évidence avec la plus grande netteté dans les cellules les plus jeunes du méristème, là où ils ne se distinguaient pas sur le vivant de nombreux éléments en formes de chondriocontes, de bâtonnets et de grains, absolument semblables au chondriome de la cellule animale. Cette méthode permet en outre de suivre avec la plus grande précision l'évolution de ce chondriome dans les ébauches foliaires et de constater qu'une partie des chondriocontes se transforment en chloroplastes, alors que les autres éléments du chondriome conservent leurs caractères primitifs et apparaissent dans les cellules adultes sous l'aspect qu'ils montraient sur le vivant. Il y a donc parmi les éléments du chondriome des chondriocontes qui se transforment en chloroplastes et d'autres mitochondries qui ne subissent pas cette transformation. Bien qu'il soit impossible dans l'*Elodea*, comme dans les autres Phanérogames, de distinguer dans le méristème les mitochondries destinées à élaborer de la chlorophylle de celles qui ne participeront pas à ce phénomène, on doit, par ce que l'on sait actuellement de l'évolution des plastes dans la série végétale, admettre que les chondriocontes qui se transforment en chloroplastes sont toujours distincts des autres mitochondries.

La présence de ces deux variétés de mitochondries a été le point de départ d'importantes divergences d'opinion. Mottier a cru devoir séparer les plastes du chondriome et n'assimiler aux mitochondries que les éléments

qui ne se transforment pas en chloroplastes. Au contraire, Meves, s'appuyant sur le fait que les éléments, le plus souvent en forme de chondriocontes, qui se transforment en chloroplastes, ressemblent davantage aux mitochondries animales que les autres éléments fréquemment en forme de grains, a admis que seuls les premiers sont des mitochondries et considère les seconds comme des grains de métaplasmes. Comme les deux catégories d'éléments présentent les mêmes caractères morphologiques et microchimiques et répondent toutes deux à la définition des mitochondries, on est obligé de les considérer l'une et l'autre comme des mitochondries et d'admettre l'existence dans les végétaux verts de deux catégories de mitochondries dont l'une est affectée à la photosynthèse.

Il est facile de s'assurer en outre que les microsomes et l'appareil vacuolaire ne se colorent pas par la méthode de Regaud. Les vacuoles apparaissent absolument incolores et ce n'est qu'exceptionnellement que dans quelques-unes des cellules les plus jeunes du méristème, on observe parfois dans les petites vacuoles quelques granulations sidérophiles que leurs formes et leur situation intravacuolaires ne permettent pas de confondre avec les éléments du chondriome.

Ces observations démontrent donc de la manière la plus rigoureuse qu'il existe dans le cytoplasme de la cellule végétale deux catégories d'éléments figurés, *les uns facilement décelables sur le vivant, mais qui ne se colorent pas par les méthodes mitochondriales :* ce sont d'une part *des granulations lipoïdes, produits du métabolisme cellulaire, improprement désignées sous le nom de microsomes* (¹) et d'autre part *les vacuoles. Les autres sont des éléments nettement définis par leurs caractères microchimiques et plus difficilement visibles sur le vivant, mais seuls colorables par les méthodes mitochondriales ; ce sont les mitochondries.*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence générale du manganèse dans le règne végétal.* Note de M. **Gabriel Bertrand** et Mme **M. Rosenblatt**, présentée par M. Roux.

Depuis que Scheele a découvert, en 1785, le manganèse dans la magnésie noire et l'a retrouvé dans les cendres du cumin sauvage et du bois (²), de

(¹) Nous pensons que le cytoplasme est constitué par un mélange d'albuminoïdes et de lipoïdes, et que ces derniers, quand ils sont en excès, se séparent sous forme de granulations (microsomes de Dangeard). La dégénérescence graisseuse ne serait, selon nous, que l'exagération de ce processus normal.

(²) *Mémoires de Chymie*, première Partie, p. 39. Dijon, 1785.

nombreux savants ont fait connaître, soit de simples observations, soit de véritables recherches sur l'existence du manganèse dans le règne végétal.

De cet ensemble de publications, on pourrait conclure que la présence du manganèse est générale chez les plantes si Maumené ([1]) n'avait signalé de remarquables exceptions. « Il existe, d'après Maumené, des végétaux où l'on ne trouve point de manganèse. On peut les diviser en deux classes : les uns, sans caractère chimique extraordinaire, tels que oranges, citrons, etc., les autres contenant des composés sulfhydriques ou sulfocyanhydriques, comme l'ail, l'oignon, etc. ». En outre, toujours d'après Maumené, « le son ne contient pas de manganèse.... La fraise en offre, non dans le réceptacle, mais dans la graine.... Dans une feuille, celle du chou, les nervures et le tissu foliacé qu'elles soutiennent offrent des différences incroyables. Le tissu laisse une cendre blanche infusible ne contenant pas de trace de manganèse; les nervures donnent une cendre très fusible, où le manganèse existe en quantité très appréciable ».

Ces exceptions, si elles étaient réelles, présenteraient uue grande importance au point de vue de la question biochimique du manganèse et de toutes les conséquences que l'on en peut tirer. Aussi nous a-t-il paru qu'on ne pouvait pas les admettre sans un nouvel examen. Nous avons été d'autant plus incité à entreprendre celui-ci que Maumené s'était contenté de déterminer le manganèse par la coloration verte des cendres chauffées jusqu'à la fusion. Il est vraisemblable que le métal a dû lui échapper quand les cendres étaient insuffisamment alcalines ou difficilement fusibles.

Nous avons commencé notre examen par l'orange et le citron, auxquels nous avons joint la mandarine; puis nous avons analysé l'ail, l'oignon et quelques plantes de la famille des Liliacées et de la famille des Crucifères contenant, comme le spécifie Maumené, « des composés sulfhydriques ou sulfocyanhydriques ». Enfin, nous avons porté notre attention sur le son, la fraise et la feuille du chou. Dans le cas des fruits et de certaines plantes, nous avons recherché et dosé le manganèse dans les différentes parties, de manière à accroître encore le degré de nos connaissances sur la répartition du métal dans les organes végétaux.

Le dosage du manganèse a été effectué suivant la méthode publiée autrefois par l'un de nous ([2]). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

([1]) *Comptes rendus*, t. 98, 1884, p. 1416.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 9, 1911, p. 361.

	Manganèse en milligrammes pour 100g de matière fraîche.	matière sèche.	cendres.
Orange :			
Écorce, partie externe	0,17	0,71	19,1
» » blanche	0,09	0,32	12,0
Tranches sans pépins	0,04	0,31	8,4
Pépins	0,17	0,44	11,4
Citron :			
Écorce, partie externe	0,17	0,65	11,3
» » blanche	0,07	0,26	6,0
Tranches sans pépins	0,03	0,26	4,9
Pépins	0,24	0,53	17,0
Mandarine :			
Écorce, partie externe	0,12	0,67	11,5
» » blanche	0,11	0,43	9,1
Tranches sans pépins	0,03	0,21	5,2
Pépins	0,16	0,39	10,9
Ail : gousses	0,055	0,15	3,8
Oignon : bulbe	0,05	0,56	14,3
Asperge :			
Tête (tiers supérieur)	0,21	2,70	23,7
Partie moyenne (deuxième tiers)	0,18	2,90	37,6
Poireau entier	0,09	0,73	11,3
Bourse à pasteur :			
Racines	5,00	17,6	89,7
Feuilles	2,24	11,1	72,5
Fruits	2,22	9 92	99,8
Radis rose rond :			
Peau	0,10	1,56	14,0
Chair	0,11	2,12	10,5
Radis rose rond (autre provenance) :			
Peau	0,09	1,26	11,8
Chair	0,05	1,10	6,1
Feuilles	0,32	4,04	16,7
Radis noir :			
Écorce	0,72	5,94	33,3
Chair	0,08	1,27	8,4
Navet long :			
Racine	0,05	1,02	8,4
Feuilles	0,21	3,60	19,9
Sysimbre officinal : feuilles	»	11,20	61,3
Moutarde blanche : graine	3,60	3,88	66,4
Moutarde noire : graine	2,50	2,71	69,4
Cresson : tiges et feuilles	0,16	2,51	13,9
Son de *froment*	3,27	3,90	65,0

	Manganèse en milligrammes pour 100g de matière fraîche.	matière sèche.	cendres.
Fraise Héricart :			
Partie superficielle avec les graines....	0,51	4,04	146,9
Reste du péricarpe..................	0,26	2,88	142,8
Feuille de *chou* :			
Nervure principale.................	0,24	2,11	13,4
Nervure secondaire.................	0,54	4,05	35,7
Limbe...........................	1,15	6,30	33,6

On voit, par ces résultats, qu'aucune des exceptions signalées par Maumené ne peut être retenue. Si ce savant s'est trouvé parfois devant des résultats négatifs, c'est à cause de l'insuffisance de la méthode analytique dont il s'est servi, méthode qui, avec les diverses parties de la feuille de chou, a même fait ressortir une répartition du métal inverse de celle qui existe en réalité.

On peut donc admettre, en conclusion de tous les travaux publiés jusqu'ici sur la question du manganèse, que la présence du métal est absolument générale chez les plantes : le manganèse existe à la fois dans tous les organes et dans toutes les espèces du règne végétal.

MICROBIOLOGIE. — *Immunité et hypersensibilité chez la Chenille.* Note [1] de MM. S. **Metalnikow** et H. **Gaschen**, présentée par M. Roux.

Les chenilles de la mite des abeilles (*Galleria mel.*) s'immunisent très facilement contre les différents microbes : pneumocoque, *B. coli*, B. typhique, vibrions cholériques, etc. Tandis que chez les animaux supérieurs l'immunisation prend beaucoup de temps, chez la chenille de *Galleria mel.* l'immunité est acquise (à la température de 37°) en quelques heures. Comme nous l'avons démontré, la chenille est sûrement immunisée vis-à-vis des doses minima mortelles de vibrion cholérique trois heures après l'injection du vaccin [c'est-à-dire d'une émulsion de vibrions cholériques chauffés à 58° [2]]. Il est intéressant de constater que les chenilles immunisées contre la dose minima mortelle deviennent plus sensibles aux fortes doses du même microbe.

(1) Séance du 25 juillet 1921.
(2) Voir *C. R. Soc. Biol.*, 1921.

Expérience 339. — Dix chenilles reçurent du choléra chauffé à 58°, le 10 juin à 11h du matin.

I. Le lendemain, 11 juin à 10h, cinq chenilles immunisées sont infectées par une dose minima mortelle d'une culture de choléra virulent.

Vingt-quatre heures après toutes les chenilles sont restées vivantes. Les chenilles normales (témoins), injectées par la même dose, meurent en 15-24 heures.

II. A cinq autres chenilles immunisées, on injecte une dose très forte ($\frac{1}{40}$ de centimètre cube d'une émulsion très épaisse).

Dix à quinze minutes après l'injection, ces chenilles sont très malades; 2 à 3 heures après, elles sont mortes.

III. Cinq chenilles normales (témoins) reçurent la même dose forte de choléra.

Deux à trois heures après l'injection, toutes les chenilles sont vivantes et ne paraissent pas être malades. Elles meurent 10 heures après.

Expérience 400. — Quatre chenilles reçurent comme vaccin par deux fois du choléra chauffé à 58° (le 26 juin, matin et soir).

I. Cinq jours après, les chenilles immunisées reçoivent une dose très forte de choléra virulent ($\frac{1}{40}$ de centimètre cube d'une émulsion très épaisse).

Trois minutes après l'injection, trois chenilles meurent subitement. La quatrième chenille meurt 1 heure après.

II. Cinq chenilles normales (témoins) reçurent la même dose de choléra virulent.

Après 2 à 3 heures, toutes les chenilles sont vivantes. Elles meurent 6 à 10 heures après.

Nous avons souvent répété ces expériences. Dans tous les cas, les chenilles immunisées qui supportaient très bien des doses sûrement mortelles de choléra virulent étaient plus sensibles que les chenilles normales, non immunisées, aux doses fortes du même virus.

Nous avons à plusieurs reprises observé un phénomène très curieux qui ressemblait beaucoup au choc anaphylactique des animaux supérieurs. Les chenilles immunisées, injectées avec une forte dose d'une émulsion de vibrion cholérique, mouraient en 2-3 minutes (voir Expérience 400). Malheureusement cette expérience ne réussit pas toujours pour des raisons que nous n'avons pas encore pu saisir.

En examinant le sang des chenilles immunisées, on observe toujours la transformation en granules d'un grand nombre de vibrions cholériques, comme dans le phénomène de Pfeiffer. Cette bactériolyse est surtout très abondante autour et à côté des leucocytes (ce qui prouve l'hypothèse bien connue de Metchnikoff). On constate aussi une phagocytose très énergique, surtout dans les premiers instants qui suivent l'injection du vibrion cholérique.

Chez les chenilles qui meurent rapidement, ces réactions cellulaires et humorales sont très intenses; 20 à 30 minutes après l'inoculation, la plus

grande partie des vibrions est transformée en granules. Nous avons pu toujours constater à côté de la bactériolyse, chez les chenilles mourantes et mortes, la vacuolisation et la destruction des phagocytes et de tous les leucocytes. Cette destruction s'opère avec une grande rapidité, ce qui prouve qu'il y a une forte intoxication. Nous supposons que cette intoxication est due aux endotoxines qui sont mises en liberté par la bactériolyse du vibrion cholérique. C'est ainsi que nous expliquons l'hypersensibilité des chenilles immunisées vis-à-vis des fortes doses de vibrions.

Les chenilles immunisées sont très bien préservées contre les petites doses de virus qui peuvent pénétrer dans le corps pendant l'infection naturelle. Mais cette immunité ne les préserve pas contre l'introduction brusque d'une grande quantité de vibrions dans la cavité générale. Au contraire, ces mêmes forces qui lui assurent l'immunité dans la lutte contre les microbes provoquent la production d'une grande quantité de toxine et la mort très rapide de la chenille.

Dans une autre publication ([1]), l'un de nous a déjà exposé une hypothèse d'après laquelle le choc anaphylactique est le résultat d'une réaction trop rapide des cellules sensibilisées par l'immunisation. Ces nouvelles expériences dont nous avons parlé plus haut, plaident en faveur de cette hypothèse.

MÉDECINE. — *Traitement de la syphilis par le bismuth.* Note ([2]) de MM. R. Sazerac et C. Levaditi, présentée par M. Roux.

Nous avons exposé précédemment ([3]) nos résultats concernant les effets thérapeutiques du *tartrobismuthate de sodium et de potassium* dans la syphilis expérimentale du lapin et la spirochétose de cette espèce animale. Nous annoncions des essais analogues entrepris sur des sujets atteints de syphilis primaire, secondaire ou tertiaire. La présente Note est un résumé de nos observations, qui sont au nombre de cinq : un cas de syphilis à la période primaire, deux cas de syphilis avec des manifestations secondaires et deux cas de syphilis tertiaire.

Observation I. — L... *Syphilis primaire.* — Chancre du sillon balanopréputial con-

---

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, t. 84, 1921, p. 932.
([2]) Séance du 25 juillet 1921.
([3]) Sazerac et Levaditi, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1391.

tenant de nombreux tréponèmes, adénopathie inguinale, absence de manifestations secondaires. *Le chancre date de* 12 *jours*. Début du traitement le 20 *mai* 1921. Neuf injections *intra-musculaires* ([1]) de sel bismuthique (suspension huileuse), à des intervalles variant de 3 à 6 jours. Dose totale, le 15 juillet : 1g,11.

Résultat. — Disparition des tréponèmes le troisième jour après le début du traitement. Cicatrisation du chancre le cinquième jour; la lésion diminue rapidement de volume, ainsi que les ganglions inguinaux. Absence totale de manifestations secondaires. La réaction de Bordet-Wassermann, *positive* le 1er juin, devient *négative* le 18 du même mois et se maintient telle jusqu'à présent. Le 15 juillet, soit environ 2 mois après le début du traitement, on observe encore une légère induration au niveau de l'ancien chancre.

Observation II. — St... *Syphilis secondaire*. — Chancre du prépuce, adénopathie inguinale, plaques muqueuses amygdaliennes. Les tréponèmes sont nombreux dans l'accident primitif. Début du traitement le 20 mai. Dix injections intra-musculaires; dose totale : 1g,4 produit actif.

Résultat. — Disparition des tréponèmes le cinquième jour (après la deuxième injection). Cicatrisation du chancre et des plaques muqueuses le 27 mai (7 jours après le début du traitement). L'adénopathie s'atténue sensiblement et finit par disparaître presque complètement. La réaction de Bordet-Wassermann est encore positive le 28 juin.

Observation III. — Ich... *Syphilis secondaire*. — Chancre sous-préputial avec balano-posthite et phymosis. Syphilides papuleuses du front. Spirochètes assez nombreux au niveau des lésions secondaires. Adénopathie. Début du traitement le 20 mai. Huit injections intra-musculaires; dose totale : 1g.

Résultat. — Disparition des tréponèmes au niveau des papules du front (3 jours après la première injection). Guérison des manifestations secondaires le septième jour. Le phymosis est réductible le troisième jour; le septième jour cicatrisation complète du chancre. La réaction Bordet-Wassermann est encore positive le 21 juin.

Observation IV. — N... *Syphilis tertiaire*. — Accident primitif il y a 2 ans. Actuellement, *gomme ulcérée du genou* et *gommes multiples non ulcérées de la jambe droite*, datant d'environ 3 mois. Début du traitement le 11 juin. Six injections intra-musculaires; dose totale : 1g,5.

Résultat. — Diminution progressive de la gomme ulcérée qui, actuellement, est presque cicatrisée. Guérison complète des gommes non ulcérées dès le dixième jour. La réaction de Bordet-Wassermann est positive le 5 juillet.

Observation V. — Vi... *Syphilis tertiaire*. — Accident primitif il y a 12 ans. *Syphilides tertiaires serpigineuses et croûteuses* des lombes et des fesses, occupant une très large surface, datant de 3 ans. Début du traitement le 11 juin. Six injections intra-musculaires; dose totale : 1g,3.

Résultat. — Dès le troisième jour, les lésions se dessèchent. Elles sont presque guéries le treizième jour. Cicatrisation complète le 30 juin (en 19 jours).

Complications. — Chez le premier de nos malades, nous avons constaté

([1]) Les injections sous-cutanées et intra-veineuses sont à déconseiller.

une stomatite fuso-spirillaire, localisée au niveau de la dent de sagesse, sans salivation, ni mauvaise haleine. Cette stomatite a guéri à la suite du traitement local au bleu de méthylène. Chez un autre malade (Obs. II), nous avons constaté un liseré gingival, ressemblant au liseré saturnin. Aucune autre complication. Absence d'albuminurie.

Conclusions. — A en juger par les observations qui précèdent, le traitement au tartrobismuthate de sodium et de potassium détermine la disparition rapide des tréponèmes des lésions ouvertes, et la cicatrisation de ces lésions en quelques jours. Il agit sur l'adénopathie syphilitique primaire et secondaire, et influence favorablement les accidents tertiaires. Dans un cas (syphilis traitée dès le début), la réaction de Bordet-Wassermann, qui était positive, est devenue négative et s'est maintenue telle pendant les deux mois de traitement. Cette réaction est restée positive chez les autres malades. Les seuls accidents observés ont été le liseré gingival, qui traduit l'imprégnation de l'organisme par le bismuth, et la stomatite.

Le temps écoulé depuis l'application du nouveau traitement est trop court pour que l'on puisse affirmer quoi que ce soit de précis au sujet de la guérison *radicale* de la syphilis par les sels bismuthiques (stérilisation). De longs mois d'observation sont nécessaires pour formuler une opinion définitive à ce sujet. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus autorisent d'ores et déjà l'application de ce mode de traitement. Les docteurs Fournier, Bayet, Jacqué et A. Marie ont entrepris de nombreux essais dans toutes les formes de la syphilis. Leurs observations complètent les précédentes et les confirment.

La séance est levée à 16 heures.

A. Lx.